PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2004-151666

(43)Date of publication of application: 27.05.2004

(51)Int.CI.

G03G 5/06

G03G 5/14

(21)Application number: 2003-013595

(71)Applicant:

SHARP CORP

(22)Date of filing:

22.01.2003

(72)Inventor:

OBATA TAKATSUGU

KONDO AKIHIRO ISHIDA KAZUYA

(30)Priority

Priority number: 2002259320

Priority date: 04.09.2002

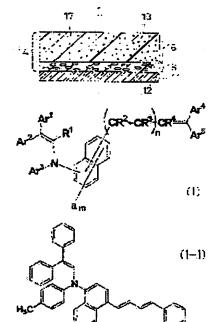
Priority country: JP

(54) ORGANIC PHOTOCONDUCTIVE MATERIAL, ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR AND IMAGE FORMING DEVICE USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic photoconductive material capable of achieving a highly reliable electrophotographic photoreceptor which has a high potential by electrification, is highly sensitive, exhibits satisfactory photoresponsiveness, has excellent durability and, even when being used in lowtemperature environment or a high speed process and being subjected to photoexposure, does not cause the deterioration of the characteristics, and to provide an electrophotographic photoreceptor and an image forming device using the organic photoconductive material.

SOLUTION: The organic photoconductive material represented by a general formula (1), for example, an enamine compound represented by a structural formula (1-1) is produced. The electrophotographic photoreceptor 1 is manufactured by allowing a photosensitive layer 14 on a conductive substrate 11 to contain the organic photoconductive material as a charge transfer material 13 and is mounted on an image forming device.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.08.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2004-151666 (P2004-151686A)

(43) 公開日 平成16年5月27日 (2004.5.27)

(51) Int.C1. ⁷	F 1		テーマコード (参考)
G03G 5/0	GO3G	5/06 313	2H068
GO3G 5/1	GO3G	5/06 312	
	GO3G	5/06 314A	
	GO3G	5/06 371	
	GO3G	5/06 372	
	審査請求 オ	・請求 請求項の数 8	OL (全 79 頁) 最終頁に続く
(21) 出願番号	特願2003-13595 (P2003-13595)	(71) 出願人 0000050	49
(22) 出願日	平成15年1月22日 (2003.1.22)	シャーフ	が株式会社
(31) 優先権主張番	号 特願2002-259320 (P2002-259320)	大阪府大	、阪市阿倍野区長池町22番22号
(32) 優先日	平成14年9月4日 (2002.9.4)	(74) 代理人 1000755	57
(33) 優先權主張国	日本国 (JP)	弁理士	西教 圭一郎
		(74) 代理人 1000722	35
		弁理士	杉山 毅至
		(74)代理人 1001016	38
		弁理士	廣瀬 峰太郎
		(72) 発明者 小幡 考	学嗣
		大阪府グ	大阪市阿倍野区長池町22番22号
		シャー	-プ株式会社内
		(72) 発明者 近藤 男	
			大阪市阿倍野区長池町22番22号
		シャー	一プ株式会社内
			最終頁に続く

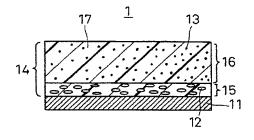
(54) [発明の名称] 有機光導電性材料、それを用いた電子写真感光体および画像形成装置

(57)【要約】

【課題】帯電電位が高く、高感度で、充分な光応答性を示し、また耐久性に優れ、低温環境下または高速プロセスで用いた場合や光暴露によってもそれらの特性が低下することのない信頼性の高い電子写真感光体を実現可能な有機光導電性材料、それを用いた電子写真感光体および画像形成装置を提供する。

【解決手段】下記一般式(1)で示される有機光導電性材料、たとえば下記構造式(1-1)で示されるエナミン化合物を製造する。この有機光導電性材料を導電性支持体11上の感光層14に電荷輸送物質13として含有させて電子写真感光体1を作製し、画像形成装置に搭載する。

【化31】



【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で示される有機光導電性材料。

【化1】

(式中、Ar¹ およびAr² は、それぞれ置換基を有してもよいアリール基または置換基 を有してもよい複素環基を示す。Ar[®]は、置換基を有してもよいアリール基、置換基を 有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラルキル基または置換基を有してもよい アルキル基を示す。AェケおよびAェケは、それぞれ水素原子、置換基を有してもよいア リール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラルキル基または置 20 換基を有してもよいアルキル基を示す。ただし、A r ⁴ およびA r ⁵ が共に水素原子にな ることはない。Ar 4 およびAr 5 は、原子または原子団を介して互いに結合し、環構造 を形成してもよい。aは、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアル コキシ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリール基 、ハロゲン原子または水素原子を示し、mは1~6の整数を示す。mが2以上のとき、複 数のaは、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。R゛は、 水素原子、ハロゲン原子または置換基を有してもよいアルキル基を示す。R²,R³およ びR・は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよい アリール基、置換基を有してもよい複素環基または置換基を有してもよいアラルキル基を 示す。nは0~3の整数を示し、nが2または3のとき、複数のR2は同一でも異なって 30 もよく、複数のR³は同一でも異なってもよい。ただし、nが0のとき、Ar³は置換基 を有してもよい複素環基を示す。)

【請求項2】

前記一般式(1)で示される有機光導電性材料が、下記一般式(2)で示されることを特徴とする請求項1記載の有機光導電性材料。

【化2】

(式中、b, c および d は、それぞれ置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、置換基を有してもよい 50

【請求項3】

導電性材料からなる導電性支持体と、前記導電性支持体上に設けられ電荷発生物質と電荷輸送物質とを含有する感光層とを備える電子写真感光体において、

前記電荷輸送物質は、請求項1または2記載の有機光導電性材料を含むことを特徴とする 10 電子写真感光体。

【請求項4】

前記電荷発生物質は、オキソチタニウムフタロシアニンを含むことを特徴とする請求項3 記載の電子写真感光体。

【請求項5】

前記感光層は、前記電荷発生物質を含有する電荷発生層と、前記電荷輸送物質を含有する 電荷輸送層との積層構造からなることを特徴とする請求項3または4記載の電子写真感光 体。

【請求項6】

前記電荷輸送層は、さらにバインダ樹脂を含有し、

20 **率**A

前記電荷輸送層において、前記電荷輸送物質(A)と前記バインダ樹脂(B)との比率 A / B は、重量比で10/12~10/30であることを特徴とする請求項5記載の電子写真感光体。

【請求項7】

前記導電性支持体と前記感光層との間には、中間層が設けられることを特徴とする請求項 3~6のうちのいずれか1つに記載の電子写真感光体。

【請求項8】

請求項3~7のいずれかに記載の電子写真感光体を備えることを特徴とする画像形成装置

【発明の詳細な説明】

30

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機光導電性材料、それを用いた電子写真感光体および画像形成装置に関する

[00002]

【従来の技術】

近年、有機光導電性材料は幅広く研究開発され、電子写真感光体(以下、単に「感光体」とも称す)に利用されるだけでなく、静電記録素子、センサ材料または有機エレクトロルミネセント(Electro Luminescent;略称:EL)素子などに応用され始めている。また、有機光導電性材料を用いた電子写真感光体は、複写機の分野に限らず、従来では写真技術が使われていた印刷版材、スライドフィルムおよびマイクロフィルムなどの分野においても利用されており、レーザ、発光ダイオード(Light Emiting Diode;略称:LED)または陰極線管(Cathode Ray Tube;略称:CRT)などを光源とする高速プリンタにも応用されている。したがって、有機光導電性材料およびそれを用いた電子写真感光体に対する要求は、高度で幅広いものになりつつある。

[0003]

従来から、電子写真感光体としては、セレン、酸化亜鉛またはカドミウムなどの無機光導 電性材料を主成分とする感光層を備える無機感光体が広く用いられている。無機感光体は 、感光体としての基礎特性をある程度は備えているけれども、感光層の成膜が困難で、可 50

30

塑性が悪く、*製造原価が高いなどの問題がある。また無機光導電性材料は一般に毒性が強く、製造上および取り扱い上、大きな制約がある。

[0004]

これに対し、有機光導電性材料を用いた有機感光体は、感光層の成膜性がよく、可撓性も優れている上に、軽量で、透明性もよく、適当な増感方法によって広範囲の波長域に対して良好な感度を示す感光体を容易に設計できるなどの利点を有しているので、次第に電子写真感光体の主力として開発されてきている。初期の有機感光体は感度および耐久性に欠点を有していたけれども、これらの欠点は電荷発生機能と電荷輸送機能とをそれぞれ別々の物質に分担させた機能分離型電子写真感光体の開発によって著しく改善されている。機能分離型感光体は、電荷発生機能を担う電荷発生物質および電荷輸送機能を担う電荷輸送 10物質それぞれの材料選択範囲が広く、任意の特性を有する電子写真感光体を比較的容易に作製できるという利点も有している。

[0005]

このような機能分離型感光体に使用される電荷発生物質としては、フタロシアニン顔料、 スクアリリウム色素、アゾ顔料、ペリレン顔料、多環キノン顔料、シアニン色素、スクア リン酸染料およびピリリウム塩系色素などの多種の物質が検討され、耐光性が強く電荷発 生能力の高い種々の材料が提案されている。

[0006]

一方、電荷輸送物質としては、たとえばピラゾリン化合物(たとえば、特許文献 1 参照)、ヒドラゾン化合物(たとえば、特許文献 2、特許文献 3 および特許文献 4 参照)、トリフェニルアミン化合物(たとえば、特許文献 5 および特許文献 6 参照)およびスチルベン化合物(たとえば、特許文献 7 および特許文献 8 参照)などの種々の化合物が知られている。最近では、縮合多環式炭化水素系をその中心母核に持つ、ピレン誘導体、ナフタレン誘導体およびターフェニル誘導体(たとえば、特許文献 9 参照)なども開発されている。【0007】

電荷輸送物質には、

- (1) 光および熱に対して安定であること、
- (2) 感光体の表面を帯電させる際のコロナ放電によって発生するオゾン、窒素酸化物 (NO,) および硝酸などに対して安定であること、
- (3) 高い電荷輸送能力を有すること、
- (4) 有機溶剤や結着剤との相溶性が高いこと、
- (5) 製造が容易で安価であること

などが要求される。しかしながら、前述の電荷輸送物質は、これらの要求の一部を満足するけれども、すべてを高いレベルで満足するには至っていない。

[0008]

また、前述の要求の中でも、特に、高い電荷輸送能力を有することが求められる。たとえば、電荷輸送物質がバインダ樹脂とともに分散されて形成された電荷輸送層が感光体の表面層となる場合、充分な光応答性を確保するために、電荷輸送物質には高い電荷輸送能力が求められる。感光体が複写機またはレーザビームプリンタなどに搭載されて使用される際、感光体の表面層は、クリーニングブレードや帯電ローラなどの接触部材によってその一部が削り取られることを余儀なくされる。複写機やレーザビームプリンタの高耐久化のためには、それらの接触部材に対して強い表面層、すなわちそれらの接触部材によって削り取られることの少ない耐刷性の高い表面層が求められる。そこで、表面層を強くして耐久性を向上させるために、表面層である電荷輸送層中のバインダ樹脂の含有率を高くすると、光応答性が低下する。これは、電荷輸送圏中の電荷輸送能力が低いため、バインダ樹脂の含有率の増加に伴って電荷輸送層中の電荷輸送物質が希釈され、電荷輸送層の電荷輸送を加入が一層低下して光応答性が悪くなるものである。光応答性が悪いる、残留電位が上昇し、感光体の表面電位が充分に減衰していない状態で繰返し使用されることになるので、露光によって消去されるべき部分の表面電荷が充分に消去されず、早期に画像品質が低下するなどの弊害が生じる。したがって、充分な光応答性を確保するためには、電荷輸送 50

物質に高い電荷輸送能力が求められる。

[0009]

また最近ではデジタル複写機およびプリンタなどの電子写真装置の小型化および高速化が 進み、感光体特性として高速化に対応した高感度化が要求されており、電荷輸送物質とし てはますます高い電荷輸送能力が求められている。また高速プロセスでは、露光から現像 までの時間が短いので、光応答性のよい感光体が求められる。前述のように、光応答性は 電荷輸送物質の電荷輸送能力に依存するので、このような点からもより高い電荷輸送能力 を有する電荷輸送物質が求められる。

[0010]

このような要求を満たす電荷輸送物質として、前述の電荷輸送物質よりも高い電荷移動度 10 を有するエナミン化合物が提案されている(たとえば、特許文献10、特許文献11およ び特許文献12参照)。

[0011]

また、ポリシランを含有させることによって高い電荷輸送能力を持たせ、さらに特定の構 造を有するエナミン化合物を含有させることによって帯電能および膜強度を改善した感光 体が提案されている(特許文献13参照)。

 $[0\ 0\ 1\ 2]$

【特許文献1】

特公昭52-4188号公報

【特許文献2】

特開昭54-150128号公報

【特許文献 3】

特公昭55-42380号公報

【特許文献4】

特開昭55-52063号公報

【特許文献5】

特公昭58-32372号公報

【特許文献 6】

特開平2-190862号公報

【特許文献7】

特開昭54-151955号公報

【特許文献8】

特開昭58-198043号公報

【特許文献9】

特開平7-48324号公報

【特許文献10】

特開平2-51162号公報

【特許文献11】

特開平6-43674号公報

【特許文献12】

特開平10-69107号公報

【特許文献13】

特開平7-134430号公報

 $[0\ 0\ 1\ 3]$

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特許文献10、特許文献11または特許文献12に記載のエナミン化合物 を用いた感光体の性能は充分ではない。

[0014]

また、特許文献13に記載の感光体は、ポリシランを含有しているので、光暴露に弱く、 メンテナンス時などに光に曝されることによって感光体としての諸特性が低下するという 50

20

30

40

問題がある。

[0015]

また、感光体の特性としては、低温環境下で用いた場合にも感度が低下せず、種々の環境 下において特性の変化が小さく信頼性が高いことが求められるけれども、このような特性 までも実現する電荷輸送物質は得られていない。

[0016]

本発明の目的は、帯電電位が高く、高感度で、充分な光応答性を示し、また耐久性に優れ、低温環境下または高速プロセスで用いた場合にもそれらの特性が低下せず、かつ光暴露によってもそれらの特性が低下することのない信頼性の高い電子写真感光体を実現可能な有機光導電性材料、それを用いた電子写真感光体および画像形成装置を提供することであ 10 る。

[0017]

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記一般式(1)で示される有機光導電性材料である。

[0018]

【化3】

$$Ar^{2} \qquad R^{1} \qquad CR^{2} = CR^{3} \qquad Ar^{4} \qquad (1)$$

[0019]

(式中、Ar¹ およびAr² は、それぞれ置換基を有してもよいアリール基または置換基 を有してもよい複素環基を示す。Ar³は、置換基を有してもよいアリール基、置換基を 30 有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラルキル基または置換基を有してもよい アルキル基を示す。Ar⁴ およびAr⁵ は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよいア リール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラルキル基または置 換基を有してもよいアルキル基を示す。ただし、Ar゚ およびAr゚ が共に水素原子にな ることはない。Ar 4 およびAr 5 は、原子または原子団を介して互いに結合し、環構造 を形成してもよい。aは、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアル コキシ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリール基 、ハロゲン原子または水素原子を示し、mは1~6の整数を示す。mが2以上のとき、複 数のaは、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。R¹は、 水素原子、ハロゲン原子または置換基を有してもよいアルキル基を示す。R², R³ およ 40 びR⁴は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよい アリール基、置換基を有してもよい複素環基または置換基を有してもよいアラルキル基を 示す。 n は 0 ~ 3 の整数を示し、 n が 2 または 3 のとき、複数の R ² は同一でも異なって もよく、複数のR³は同一でも異なってもよい。ただし、nが0のとき、Ar³は置換基 を有してもよい複素環基を示す。)

[0020]

本発明に従えば、有機光導電性材料は、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物であるので、高い電荷移動度を有する。このように高い電荷移動度を有する前記本発明の有機 光導電性材料を電荷輸送物質として用いることによって、帯電電位が高く、高感度で、充分な光応答性を示し、また耐久性に優れ、低温環境下または高速プロセスで用いた場合に 50

40

もそれらの特性が低下せず、かつ光暴露によってもそれらの特性が低下することのない信頼性の高い電子写真感光体を実現することができる。また、前記有機光導電性材料を、センサ材料、EL素子または静電記録素子などに使用すれば、応答性の優れたデバイスを提供することができる。

[0021]

また本発明は、前記一般式 (1) で示される有機光導電性材料が、下記一般式 (2) で示されることを特徴とする。

[0022]

【化4】

[0023]

(式中、b,cおよびdは、それぞれ置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子または水素原子を示し、i,kおよびjは、それぞれ $1\sim5$ の整数を示す。iが2以上のとき、複数のbは、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。またkが2以上のとき、複数のcは、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。またjが2以上のとき、複数のdは、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。 Ar^4 , Ar^5 , aおよびmは、前記一般式(1)において定義したものと同義である。)

$[0\ 0\ 2\ 4\]$

本発明に従えば、前記一般式(1)で示される有機光導電性材料は、前記一般式(2)で示されるエナミン化合物であるので、特に高い電荷移動度を有する有機光導電性材料を容易に得ることができる。このように特に高い電荷移動度を有する前記本発明の有機光導電性材料を電荷輸送物質として用いることによって、帯電電位が高く、高感度で、充分な光応答性を示し、また耐久性に優れ、低温環境下または高速プロセスで用いた場合にもそれらの特性が低下せず、かつ光暴露によってもそれらの特性が低下することのない信頼性の高い電子写真感光体を実現することができる。また、前記有機光導電性材料を、センサ材料、EL素子または静電記録素子などに使用すれば、応答性の優れたデバイスを提供することができる。

[0025]

また本発明は、導電性材料からなる導電性支持体と、前記導電性支持体上に設けられ電荷発生物質と電荷輸送物質とを含有する感光層とを備える電子写真感光体において、前記電荷輸送物質は、前記有機光導電性材料を含むことを特徴とする電子写真感光体である。

[0026]

本発明に従えば、感光層には、電荷輸送物質として、前記一般式(1)または(2)で示される電荷移動度の高い有機光導電性材料が含有されるので、帯電電位が高く、高感度で、充分な光応答性を示し、また耐久性に優れ、低温環境下または高速プロセスで用いた場合にもそれらの特性が低下しない電子写真感光体を得ることができる。また、前記感光層 50

にポリシランを含有させることなく、高い電荷輸送能力を実現することができるので、光 暴露によって特性が低下することのない信頼性の高い電子写真感光体を得ることができる

[0027]

また本発明は、前記電荷発生物質は、オキソチタニウムフタロシアニンを含むことを特徴とする。

[0028]

本発明に従えば、感光層には、電荷発生物質として、オキソチタニウムフタロシアニンが含有される。オキソチタニウムフタロシアニンは、高い電荷発生効率と電荷注入効率とを有する電荷発生物質であるので、光を吸収することによって多量の電荷を発生させるとと 10 もに、発生した電荷をその内部に蓄積することなく電荷輸送物質に効率よく注入する。また、前述のように、感光層には、電荷輸送物質として、前記一般式(1)または(2)で示される電荷移動度の高い有機光導電性材料が含有される。したがって、光吸収によって電荷発生物質で発生する電荷は、電荷輸送物質に効率的に注入されて円滑に輸送されるので、高感度かつ高解像度の電子写真感光体を得ることができる。

[0029]

また本発明は、前記感光層は、前記電荷発生物質を含有する電荷発生層と、前記電荷輸送物質を含有する電荷輸送層との積層構造からなることを特徴とする。

[0030]

本発明に従えば、感光層は、電荷発生物質を含有する電荷発生層と、電荷輸送物質を含有 20 する電荷輸送層との積層構造からなる。このように、電荷発生機能と電荷輸送機能とを別々の層に担わせることによって、電荷発生機能および電荷輸送機能それぞれに最適な材料を選択することが可能となるので、より高感度で、さらに繰り返し使用時の安定性も増した高耐久性を有する電子写真感光体を得ることができる。

[0031]

また本発明は、前記電荷輸送層は、さらにバインダ樹脂を含有し、 前記電荷輸送層において、前記電荷輸送物質(A)と前記バインダ樹脂(B)との比率 A /Bは、重量比で10/12~10/30であることを特徴とする。

[0032]

本発明に従えば、電荷輸送層に含有される電荷輸送物質(A)とバインダ樹脂(B)との 30 比率 A / B は、重量比で12分の10(10/12)~30分の10(10/30)である。前述のように、電荷輸送物質は電荷移動度の高い前記本発明の有機光導電性材料を含むので、前記比率 A / Bを10/12~10/30とし、従来公知の電荷輸送物質を用いる場合よりも高い比率でバインダ樹脂を加えても、光応答性を維持することができる。したがって、光応答性を低下させることなく、電荷輸送層の耐刷性を向上させ、電子写真感光体の耐久性を向上させることができる。

[0033]

また本発明は、前記導電性支持体と前記感光層との間には、中間層が設けられることを特徴とする。

[0034]

本発明に従えば、導電性支持体と感光層との間には中間層が設けられる。このことによって、導電性支持体から感光層への電荷の注入を防止することができるので、感光層の帯電性の低下を防ぐことができ、露光によって消去されるべき部分以外の表面電荷の減少を抑え、画像にかぶりなどの欠陥が発生することを防止することができる。また導電性支持体表面の欠陥を被覆して均一な表面を得ることができるので、感光層の成膜性を高めることができる。また感光層の導電性支持体からの剥離を抑え、導電性支持体と感光層との接着性を向上させることができる。

[0035]

また本発明は、前記電子写真感光体を備えることを特徴とする画像形成装置である。

[0036]

本発明に従えば、前述のように、帯電電位が高く、高感度で、充分な光応答性を示し、また耐久性に優れ、低温環境下または高速プロセスで用いた場合にもそれらの特性が低下しない電子写真感光体が備えられるので、各種の環境下において高品質の画像を提供することのできる信頼性の高い画像形成装置を得ることができる。また、前記電子写真感光体は光暴露によって特性が低下することがないので、メンテナンス時などに感光体が光に曝されることによる画質の低下を防ぎ、画像形成装置の信頼性を向上させることができる。

[0037]

【発明の実施の形態】

本発明の有機光導電性材料は、下記一般式(1)で示されるエナミン化合物である。

[0038]

10

20

$$Ar^{2} \qquad \qquad Ar^{4} \qquad \qquad Ar^{5} \qquad \qquad Ar^{5} \qquad \qquad Ar^{5} \qquad \qquad (1)$$

[0039]

前記一般式(1)において、Ar¹ およびAr² は、それぞれ置換基を有してもよいアリール基または置換基を有してもよい複素環基を示す。Ar¹ およびAr² の具体例としては、フェニル、トリル、メトキシフェニル、ナフチルおよびビフェニリルなどのアリール基、ならびにフリル、チエニル、チアゾリル、ベンゾフリルおよびNーメチルインドリルなどの複素環基を挙げることができる。

[0040]

また前記一般式(1)において、 Ar^s は、置換基を有してもよいアリール基、置換基を 30 有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラルキル基または置換基を有してもよいアルキル基を示す。 Ar^s の具体例としては、フェニル、トリル、メトキシフェニル、ナフチル、ピレニル、ビフェニリル、フェノキシフェニルおよびp-(フェニルチオ) フェニルなどのアリール基、フリル、チエニル、チアゾリル、ベンゾフリル、ベンゾチオフェニル、N-メチルインドリル、ベンゾチアブリル、ベンブオキサブリルおよびN-エチルカルバブリルなどの複素環基、ベンジル、p-メトキシベンジルおよび1-ナフチルメチルなどのアラルキル基、ならびにイソプロピル、t-ブチル、シクロヘキシルおよびシクロペンチルなどのアルキル基を挙げることができる。

[0041]

また前記一般式(1)において、 Ar^4 および Ar^5 は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラルキル基または置換基を有してもよいアルキル基を示す。ただし、 Ar^4 および Ar^5 が共に水素原子になることはない。 Ar^4 および Ar^5 の具体例としては、水素原子以外では、フェニル、トリル、メトキシフェニル、ナフチル、ピレニル、ビフェニリル、フェノキシフェニル、p-(フェニルチオ)フェニルおよびp-スチリルフェニルなどのアリール基、フリル、チエニル、チアゾリル、ベンゾフリル、ベンブチオフェニル、N-メチルインドリル、ベンブチアブリル、ベンブオキサブリルおよびN-エチルカルバブリルなどの複素環基、ベンジル、p-メトキシベンジルおよび1-ナフチルメチルなどのアラルキル基、ならびにメチル、エチル、トリフルオロメチル、フルオロメチル、イソプロピル、1-ブチル、シクロへキシル、シクロペンチルおよび1-チエニルメチルなどのアルキル基を 50

挙げることができる。

[0042]

A r ⁴ およびA r ⁵ は、原子または原子団を介して互いに結合し、環構造を形成してもよ い。ArfとArfとを結合する原子の具体例としては、酸素原子および硫黄原子などを 挙げることができる。Ar⁴とAr⁵とを結合する原子団の具体例としては、アルキル基 を有する窒素原子などの2価の原子団、ならびにメチレン、エチレンおよびメチルメチレ ンなどのアルキレン基、ビニレンおよびプロペニレンなどの不飽和アルキレン基、オキシ メチレン(化学式:-〇-CH。-)などのヘテロ原子を含むアルキレン基、チオビニレ ン(化学式:-S-CH=CH-)などのヘテロ原子を含む不飽和アルキレン基などの 2 価基などを挙げることができる。

[0043]

また前記一般式 (1)において、aは、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有し てもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、置換基を有してもよ いアリール基、ハロゲン原子または水素原子を示し、mは1~6の整数を示す。mが2以 上のとき、複数のaは、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよ い。aの具体例としては、水素原子以外では、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロ ピル、トリフルオロメチル、フルオロメチルおよび1-メトキシエチルなどのアルキル基 、メトキシ、エトキシ、n - プロポキシおよびイソプロポキシなどのアルコキシ基、ジメ チルアミノ、ジエチルアミノおよびジイソプロピルアミノなどのジアルキルアミノ基、フ ェニル、トリル、メトキシフェニルおよびナフチルなどのアリール基、ならびにフッ素原 20 子および塩素原子などのハロゲン原子を挙げることができる。

[0044]

また前記一般式 (1) において、 R^1 は、水素原子、ハロゲン原子または置換基を有して もよいアルキル基を示す。R¹の具体例としては、水素原子以外では、メチル、エチル、 nープロピル、イソプロピルおよびトリフルオロメチルなどのアルキル基、ならびにフッ 素原子および塩素原子などのハロゲン原子を挙げることができる。

[0045]

また前記一般式 (1) において、R2, R3 およびR4 は、それぞれ水素原子、置換基を 有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素 環基または置換基を有してもよいアラルキル基を示す。R², R³ およびR⁴ の具体例と 30 しては、水素原子以外では、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、トリフルオ ロメチルおよび2ーチエニルメチルなどのアルキル基、フェニル、トリル、メトキシフェ ニルおよびナフチルなどのアリール基、フリル、チエニルおよびチアゾリルなどの複素環 基、ならびにベンジルおよびp-メトキシベンジルなどのアラルキル基を挙げることがで きる。

[0046]

また前記一般式 (1) において、nは0~3の整数を示し、nが2または3のとき、複数 のR² は同一でも異なってもよく、複数のR³ は同一でも異なってもよい。

[0047]

ただし、前記一般式(1)において、nが0のとき、Ar³は置換基を有してもよい複素 40 環基を示す。

[0048]

本発明の有機光導電性材料は、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物であるので、 高い電荷移動度を有する。このように高い電荷移動度を有する本発明の有機光導電性材料 を電荷輸送物質として用いることによって、帯電電位が高く、高感度で、充分な光応答性 を示し、また耐久性に優れ、低温環境下または高速プロセスで用いた場合にもそれらの特 性が低下せず、かつ光暴露によってもそれらの特性が低下することのない信頼性の高い電 子写真感光体を実現することができる。また、前記有機光導電性材料を、センサ材料、E し素子または静電記録素子などに使用すれば、応答性の優れたデバイスを提供することが できる。

[0049]

前記一般式 (1) で示される有機光導電性材料のうち、好ましい化合物としては、下記一般式 (2) で示されるエナミン化合物を挙げることができる。

[0050]

【化6】

[0 0 5 1]

[0052]

また前記一般式 (2) において、A r 4 , A r 5 , a およびm は、前記一般式 (1) において定義したものと同義である。

[0053]

前記一般式(2)で示されるエナミン化合物は、特に高い電荷移動度を有する。また容易に製造することができる。したがって、前記一般式(1)で示される有機光導電性材料が、前記一般式(2)で示されるエナミン化合物であることによって、特に高い電荷移動度を有する有機光導電性材料を容易に得ることができる。

[0054]

また前記一般式(1)で示される有機光導電性材料のうち、特性、原価および生産性などの観点から特に優れた化合物としては、 Ar^1 および Ar^2 がフェニル基であり、 Ar^3 がフェニル基、トリル基、p-メトキシフェニル基、ビフェニリル基、ナフチル基またはチエニル基であり、 Ar^4 および Ar^5 のうちの少なくともいずれか一方がフェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基、ナフチル基、チエニル基またはチアゾリル基であり、 R^1 , R^2 , R^3 および R^4 が共に水素原子であり、nが1であるものを挙げることができる。

[0055]

前記一般式 (1) で示される本発明の有機光導電性材料の具体例としては、たとえば以下の表 $1 \sim$ 表 3 2 に示す基を有する例示化合物を挙げることができるけれども、これによっ 50

て本発明の有機光導電性材料が限定されるものではない。なお、表 $1 \sim$ 表 3 2 に示す各基は、前記一般式(1)の各基に対応する。たとえば、表 1 に示す例示化合物 N o. 1 は、下記構造式(1-1)で示されるエナミン化合物である。

【0056】 【化7】

(1-1)

[0057]

ただし、A r f およびA r f が互いに結合し環構造を形成するものについては、A f f の欄からA f f の欄に渡って、A f f およびA f f が結合する炭素一炭素二重結合と、その炭素一炭素二重結合の炭素原子と共にA f f およびA f f が形成する環構造とを合わせて示す。

[0058]

【表1】

10

Ar ⁵	\Diamond	-СН3	-√_>-осн₃	- N(CH ₃) ₂	CH ₃	ID-	CH ₃	
Ar ⁴	Ξ	H	-CH ₃	Ξ	Н	Ξ	-CH ₃	10
7	I	I	Ι	3.	I	I	I	
-(сп²=сп³) _п	сн=сн	сн=сн	сн=сн	сн=сн	сн=сн	СН=СН	СН=СН	
<u> </u>	_	-	-	+				20
Sam Sam	→N							
Ar ³	-С-	-СН3	-СН3	СН3	СН3	Сн3	СН3	20
Ē.	Ι	I	I	I	I	I	I	30
Ar ²	9	9	9	9	9	P	9	
Ar1	9	P	P	P	P	P	9	40
室分数 示句。	-	2	က	4	ĸ	9	7	

【0059】 【表2】

Ar ⁵	Q.	CH2CH2F	н ₃ с Н ₃ с	φ		4	()-e()	
Ar ⁴	Ξ	-CH ₃	Ę,	I	I	I	Ŧ	10
R ⁴	I	I	I	Ι	Ξ	I	I	
-(CR2=CR3)	СН=СН	СН=СН	СН=СН	СН=СН	сн=сн	сн=сн	СН=СН	
=	_	Ψ-	-	-	-	-	-	20
amin	Ų N						N	
Ar ³	-Сн3	С С С	С Сн3	-СН3	-Сн3	-СН3	-СН3	
ČC.	· I	Ξ	I	Ŧ	Ξ	I	I	30
Ar ²	9	. 0	0	9	0	9	0	
Ar¹	9	9	9	9	9	9	9	40
例 で で の の の の	80	6	10	=	12	13	14	

【0060】 【表3】

Ar ⁵	~ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \	000			ОСН3	OCH ₃		
Ar ⁴	I	ĊĦĴ	I	-CH ₃	Ξ	I	I	10
4 C	I	I	H	I	I	I	I	
n(cR²=cR³) _n	сн=сн	СН=СН	сн=сн	сн=сн	сн=сн	сн=сн	сн=сн	
E	, -	-		-	-		-	20
N me								
Ar ³	СН3	CH ₃	СН3	CH ₃	СН3	CH ₃	-Сн3	30
Œ	I	I	I	I	Ŧ	I	I	
Ar ²	P	P	P	9	9	9	9	
Ar	P	Property of the control of the contro	P	9	9	9	9	40
密行を 形名。	<u>~</u>	16		82	19	20	21	

【0061】 【表4】

Ar ⁵		Ş	Ç	S CH ₃	S	C2Hs	9	
Ar ⁴	I	-ĊH ₃	Ļ	I	I	I	0	. 10
, T	I	I	I	I	I	I	I	
n(cR²=cR³) _n	сн=сн	СН=СН	сн=сн	СН=СН	СН=СН	СН=СН	нэ=сн	
E	,	-	-	-		-	-	20
N me								٠.
Ar ³	-С-сн	-Сн3	-Сн3	-сн3	CH ₃	СН3	-СН3	30
H.	I	I	Ι	I	I	Ι	I	
Ar ²	Ŷ	0	9	0	9	P	9	
Ar	P	?	9	9	0	P	9	40
函名 形名 8	22	23	24	25	56	27	28	

【0062】 【表5】

Ar ⁵	СН3	-Осн₃	-N(CH ₃) ₂		S	\rightarrow		
Ar ⁴	СН3	-{_}-ОСН3	-\-\-\-\-\\\-\\\-\\\		\rightarrow			10
₩.	Ŧ	I	Ξ	Ŧ	I	I	I	
п —(св²=св³) _п	сн=сн	сн=сн	сн=сн	сн=сн	СН=СН	сн=сн	сн=сн	
E I	 	-	****	y-	-	-	-	20
N me				Z				
Ar³	-СН3	СН3	Сн3	СН3	CH ₃	СН3	CH ₃	30
<u>.</u> cc	Ι	Ξ	I	I	I	I	I	
Ar ²	9	9	9	P	P	9	9	
Ar¹	P	9	P	P	P	9	P	40
例化物で含まる。	29	30	31	32	33	34	35	

【0063】 【表6】

Ar ⁵		S. S	O.Y.	9	9	9	9	
Ar ⁴				I	I	I	I	10
B ⁴	H	H	I	-СН3	9	I	I	·
п (св²=св³) _п	сн=сн	сн=сн	сн=сн	СН=СН	СН=СН	CH ₂ F HC=C	S S HC=C	
E .		-				-		20
N m								
Ar³	-Сн3	-Сн3	Снз	Сн3	-С-	СН3	-СН3	30
<u>~</u>	I	I	I	I	I	工	I	
Ar²	?	0		0	0	P	9	
Ar	P	9	9	9	9	9	9	40
医 七卷 示名	36	37	38	39	40	14	42	

【0064】 【表7】

Ar ⁵	9	P	9	9	-Осн	-осн	ǰ	
Ar ⁴	=	I	I	I	I	-CH ₃	-CH ₃	10
B ⁴	I	I	0	I	I	I	I	
n (CR²=CR³),	1 HC=C	1 снз С=сн	1 CH3	2 сн=сн-сн=сн	2 си=си-си=си	2 сн=сн-сн=сн	2 сн=сн-сн=сн	20
N ame								
Ar ³	CCH ₃	CH ₃	Сн3	30				
Œ	I	I	I	I	I	I	Ŧ	
Ar ²	9	9	P	P	9	Ŷ	9	
Ar	P	P	P	P	P	9	9	40
例を発売される。	43	44	45	46	47	48	49	

【0065】 【表8】

Ar ⁵		() s ()	9	9	9	9	\Q		
Ar ⁴	-CH ₃	-CH ₃	Ŧ	Н	王	Н	Ŧ		10
R ⁴	Н	I	I	I	工	I	I		
П (СR²=СR³) _п	2 сн=сн-сн=сн	2 сн=сн-сн=сн	2 нс=с-сн-сн	сн, НС=с-с=сн Сн ₂ осн,	3 (нс=сн)	сн=сн	сн=сн		
ame a	$N \leftarrow 2$	$ $ $ $ $ $ $ $ $ $ $ $ $ $		N 2	3	H ₃ C N	- - - -	<u>-</u>	20
Ar ³	-СН3	С Сн3	-С-сн3	CH ₃	CH ₃	-СН3	СН3		30
P,	I	I	I	I	I	I	I		
Ar ²		9	9	9	9	9	9		
Ar¹	9	P	P	9	9	P	9		40
愈分 形名 N	90	51	52	53	54	55	56		

【0066】 【表9】

Ar ⁵	Ŷ	P	9	C	\Diamond	СН3	Осн3	
Ar ⁴	I	I	I	π	I	Ξ	-CH3	10
д г	I	I	I	Ξ	I	I	I	
n (CR²=CR³),	сн=сн	сн=сн	СН=СН	сн=сн	сн=сн	СН=СН	СН=СН	
Ē	-						-	20
N me	N -OCH ₃	¢						
Ar ³	СН3	-СН3	CH3	S. S	Осн	ОСН	-0сн3	30
Ē.	I	I	I	I	I	=	I	
Ar ²	9	9	9	Ŷ	P	P	P	
Ar¹	9	9	P	9	P	P	P	40
室 名を ド 名 る	57	58	59	9	19	62	63	

【0067】 【表10】

Ar ⁵	N(CH ₃) ₂	CF. CF.	CH ₃	ch3	Q.	СН2СН3Е	H ₃ C H ₃ C	
Ar ⁴	I	I	Ę,	I	I	I	I	10
Ā.	I	I	T	I	I	I	I	
-(св²=св³),	СН=СН	СН=СН	CH=CH	СН=СН	СН≖СН	СН=СН	СН=СН	
L		-			-	_	-	20
N me								
Ar ³	- ОСН3	√}-осн₃	—(_)-осн	-{}-осн₃	- С - ОСН3	√-осн₃	- ОСН3	#f
<u>.</u> æ	I	I	I	I	I	I	I	. 30
Ar²	9	9	?	0	9	0	9	
Ar	9	P	P	P	P		P	40
例化物で含めた。	64	65	99	67	89	69	70	

【0068】 【表11】

30

Ar ⁵	φ		000	\bigcirc -s- \bigcirc	}•(-)-c+	900		
			l	T	Υ	Y		
Ar ⁴	I	I	I	I	I	Ι	I	10
₽	I	I	I	I	I	I	I	
n(cR²=cR³) _n	СН=СН	сн=сн	СН=СН	сн=сн	сн=сн	СН=СН	СН=СН	
<u></u>		-			_	-		20
Z E								
Ar ³	√}-осн₃	- Осн	Осн	ОСН3	Осн3	Осн3	Осн3	30
Ē.	Ι	I	I	I	I	I	I	
Ar ²	9	9	9	9	9	9	9	
Ar¹	P	P	P	9	9	P	9	40
函分数 形合。N	71	72	73	74	75	76	11	

【0069】 【表12】

Ar ⁵			OCF.			S	Ç	
Ar ⁴	I	Ŧ	I	I	I	Ŧ	I	10
R ⁴	I	I	I	I	I	I	I	
П —(CR²=CR³) _п	сн=сн	сн=сн	сн=сн	СН=СН	СН=СН	сн=сн	СН=СН	
		_	-	-	-		-	20
ame		N *		↓ N		→ N		
Ar ³	-{}-осн	- Осн	-{_}-	[€] НЭО-{_}	€ - ОСН3	- Осн	√-осн₃	30
<u>,</u>	I	Ξ	Н	H	I	I	I	
Ar ²	P	Ŷ	?		9	0	9	
Ar¹	P	P	P	P	9	9	P	40
例の物である。	78	79	80	18	82	83	84	

【0070】 【表13】

Ar ⁵	S CH ₃	S	C ₂ H ₅	P	СН3	-Осн3	-_\-\\CH3)2	
Ar ⁴	-СН3	-сн₃	-CH ₃	9	-СН3	-{}-осн ₃	-N(CH ₃) ₂	10
д с	I	I	I	I	I	I	I	
п —(св²=св³) _п	сн=сн	сн=сн	сн=сн	сн=сн	сн=сн	СН=СН	сн=сн	
Ľ	-	-	-				_	20
a _m		Q Z						
Ar ³	Осн3	Осн3	Осн3	Осн3	Осн	Осн	Осн3	30
<u>.</u> cc	I	I	I	I	I	I	I	
Ar ²	9	9	9	9	9	9	9	
Ar1	9	9	9	9	P	9	9	40
倒化物 示合 S	85	86	87	88	88	06	16	

【0071】 【表14】

Ar ⁵		S			2	\bigcirc	Ž-ŭ ŭ	
Ar ⁴	P	P					20	10
₽.	I	I	I	I	I	I	I	
(CR2=CR3)n	СН≖СН	СН=СН	сн=сн	СН=СН	СН=СН	СН=СН	СН=СН	
<u></u>	—	1	1	-			1	20
N N N N N N N N N N N N N N N N N N N		\bigcirc N						
Ar ³	√}-осн₃	-{_}-	-Осн	-Осн	€ НОО-⟨	√-осн₃	-Осн	30
æ	I	H	I	I	I	I	I	
Ar ²	9	9	\(\)	\rightarrow	9	9	9	
Ar¹	P	P	9	9	9	9	0	40
例 係 の の の の の の の の の の の の の の の の の の	92	93	94	95	96	97	86	

【0072】 【表15】

Ar ⁵	\Diamond	?	9	9	9	9	P	
Ar ⁴	I	I	Ή	H	Н	I	I	10
æ.	-CH ₃	0	Ι	Ι	I	I	9	
n (CR²=CR³),	СН=СН	СН=СН	CH ₂ F HC=C	S HC=C	HC-C	СН ₃ С=СН	сн ₃	
a me	N T							20
Ar ³ s	- Осн₃	OCH3	Осн	Осн3	-О-осн	Осн3	Оснз	30
Œ	Ι	I	I	I	I	I	I	
Ar ²	9	9	P	9	9	9	P	
Ar¹	P	9	P	P	9	P	P	40
例を発売される。	66	100	101	102	103	104	105	

【0073】【表16】

Ar ⁵	P	-Осн	-Осн	+		S	Ç	
Ar ⁴	I	I	Ę,	-CH ₃	بى ئ	ب ب	I	10
, H	I	I	Ξ	I	I	I	I	
n (св²=св³),	2 сн=сн-сн=сн	2 сн=сн-сн=сн	2 сн=сн-сн=сн	2 сн=сн-сн=сн	2 сн=сн-сн=сн	2 сн=сн-сн=сн	2 сн=сн-сн=сн	20
ame							→ N	
Ar ³	-{_}-осн	—(_}-осн _з	-ОСН3	-{-}-осн	-ОСН3	€НЭОСН3	-{_}-осн	30
Œ	I	I	I	I	Ξ	I	I	
Ar ²	P	P	9	9	9	0	P	
Ar¹	P	P	P	P	9	9	P	40
倒化物 不含。	106	107	108	109	110	Ξ	112	

【0074】 【表17】

Ar ⁵	Q			0	0	9	P	
Ar ⁴	Н	H	I	Ξ	H	Ŧ	Ŧ	10
₽	I	I	I	I	I	I	I	
—(CR²=CR³) _π	сн _з нс=с-сн-сн	СН ₃ НС=с-с=сн СН ₂ ОСН ₃	(нс=сн)	СН=СН	HO=HO	СН=СН	СН=СН	
-U	2 2		3	T Z	 	л - осн ₃		20
Ar ³	-ОСН3	-0сн3	ОСН3	- Осн	√ }-осн₃	Осн3	ОСН3	30
Œ	I	I	I	I	I	I	Ŧ	
Ar ²	9	P	P	P	P	P	9	
Ar	Ŷ	P	9	9	9	P	P	40
室 七巻 ボ る る	113	114	= 5	1-6	117	118	119	

【0075】【表18】

Ar ⁵	9	9	9	Осн3	9	P	-ОСН3	
Ar ⁴	Ξ	I	Ŧ	Ļ	9	I	H	10
₽ ₄	I	π	I	I	I	I	I	
n (CR²=CR³),	сн=сн	сн=сн	сн=сн	СН=СН	СН=СН	СН=СН	СН=СН	
_		-	-	-	-	-		20
a a m a	N	N						
Ar ³	н₃с —————осн₃	-0сн3	\Q	?	9	-N(CH ₃) ₂	C-CF3	. 30
<u>-</u> æ	I	I	I	I	I	I	I	-
Ar ²	?	P	9	9	9	9	9	
Ar	P	9	9	P	9	9	9	40
座化物 示名。	120	121	122	123	124	125	126	

【0076】 【表19】

Ar ⁵	P	P	— Осн			√ У-осн₃	P	
Ar ⁴	\bigcirc	Ι	I	Participation	Ξ	-CH ₃		
₽	I	Ŧ	I	I	I	H	Ξ	
п —(св²=св³) _п	сн=сн	сн=сн	сн=сн	сн=сн	сн=сн	сн=сн	сн=сн	
Ė	-		-	_			_	
ame		→ N						
Ar ³	N-N CH3 N-	H³C	CH ₃	Q [±]	CH ₃	H ₃ CQ	H ₃ CQ	
<u>_</u> cc	I	I	I	I	I	I	I	
Ar²	\Diamond		9	9	9	P	9	
Ar ¹	9	P	9	P	P	P	9	
優分数 示句の	127	128	129	130	131	132	133	

【0077】 【表20】 10

20

30

40

Ar ⁵	P	Осн3	9	9	-0сн3	9	9		
Ar ⁴	Ξ	I	P	I	Ę,	9	エ		10
T	H	I	I	I	I	I	I		
п (св²=св³) _п	сн=сн	сн=сн	СН=СН	СН=СН	сн=сн	СН≂СН	СН≃СН		,
2	- 1						-		20
N E								-	
Ar ³	н _з с —————осн _з н _з с	н ₃ с → осн ₃	H ₃ C H ₃ C	00	00	00	%o-{}o-{}		30
R	Ξ	I	I	I	I	I	I		
Ar ²	?		0	9	9	0	0		
Ar¹	P	9	P	9	9	9			40
座名替 形包 ov	134	135	136	137	138	139	140		

【0078】 【表21】

Ar ⁵	ОСН3	Ş	P	ОСН3	⇔		-Осн3	
Ar ⁴	I	-CH ₃	I	-ĊĦ³	-CH ₃	Ξ	-CH ₃	10
4€	I	I	H	I	I	I	I	
(CR²=CR³) _n	сн=сн	сн=сн	сн=сн	СН=СН	СН=СН	сн=сн	СН≖СН	
<u>E</u>	<u> </u>		1					20
N E								
Ar³	€ 0-0-	₩ 0-0-0	\bigcirc s \bigcirc	H ₃ C H ₃ C	000			30
Ē	I	I	Ŧ	I	I	I	I	
Ar ²	9	9	P	P	P	P	9	
Ar¹	P	P	9	P	P	P	P	40
室 分 下 d o o	141	142	143	144	145	146	147	

【0079】 【表22】

2	CH ₃	CH3 CH3		9	0	Q	Q	
Ar ⁵	\Diamond	Ŏ.	\	Y		S		
Ar ⁴	I	ĊH ₃	I	Ę,	Ę.	ĊĦ³	I	10
₽4	I	I	I	I	I	I	I	
п (-(ск²=ск³) _п	сн=сн	сн=сн	СН=СН	сн=сн	СН=СН	СН=СН	сн=сн	
	-		-	-	-	-	-	20
N B B B B B B B B B B B B B B B B B B B								
Ar³								
Ē	Ι	Ξ	Ξ	I	I	I	Н	30
Ar ²	?	?	9		9	9	9	
Ar¹	P	9	9	9	9	9	9	40
度分替 示名。	148	149	150	151	152	153	154	

【0080】 【表23】

Ar ⁵			Ş	0	P	СН3	P	
Ar ⁴	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	Н		-Сн3	S	10
B	I	I	I	I	I	I	I	
п —(ся²=ся³) _Б	сн=сн	сн=сн	сн=сн	сн=сн	сн=сн	СН≖СН	сн=сн	
u	-		-	-	-	-	—	20
Z BE			\bigcirc N					
Ar ³								30
Ē.	Ι	I	I	I	I	I	I	
Ar ²	9	9	9	Ŷ	9	P	9	
Ar¹	P	P	9	P	P	9	P	40
例と 例を できる できます できます いっぱん しゅう	155	156	157	158	159	160	161	

【0081】 【表24】

Ar ⁵	→		O.K.	9	-{_}-осн	(°		
Ar ⁴		8		I	-CH ₃	-CH ₃	H	10
₽4	I	I	I	I	I	I	Ι	
п (ск²=ск³),	но=но	сн=сн	СН=СН	2 сн=сн-сн=сн	2 сн=сн-сн=сн	2 си=си-си=си	(HC=CH)	,· 20
ame					Z V		S 3	
Ar ³					\Rightarrow			30
æ	I	I	I	I	I	Ι	I	
Ar ²	0		9	9	9	9	9	
Ar1	9	9	P	9	9	9	9	- 40
愈化物 示合 o	162	163	164	165	166	191	168	

【0082】 【表25】

Ar ⁵	P		\Diamond	?	P	P	P	
Ar ⁴	I	Ξ	I	Ŧ	H	Ŧ	I	10
₽4	I	I	I	I	I	Ι	I	
п (св²=св³),	сн=сн	сн=сн	сн=сн	СН=СН	сн=сн	СН=СН	СН=СН	
u		-		-		-	_	20
a _m								
Ar ³			H. C.			H ₃ C OCH ₃	\Rightarrow	30
Ē.	I	I	I	I	I	I	I	
Ar ²	9	9	9	9	9	9	P	
Ar	P	Ŷ	P	P	P	P	9	40
倒 係 会 の の の	169	170	171	172	173	174	175]

【0083】 【表26】

Ar ⁵	9	-Осн3	9	9	-0сн	9	9	
Ar ⁴	I	I	9	Ξ	Ę.	9	Ŧ	10
₽ ₄	I	I	Ι	I	I	I	I	· .
п —(ск²=ск³) _п	сн=сн	сн=сн	СН=СН	СН=СН	СН=СН	СН=СН	СН=СН	·
<u>C</u>	_	-	_	-	-	-	-	20
N me								
Ar ³	√ <mark>s</mark> ^сн₃	√S^CH₃	S CH3	ССН3	ССН3	CH ₃	CH ₃	30
æ.	I	Ξ	I	ェ	I	I	I	Şū
Ar ²	9	P	\Q	9	9	9	9	
Ar¹	P	9	9	P	9	\rightarrow	9	40
函化 形包 多	176	177	178	179	180	181	182	

【0084】 【表27】

Ar ⁵	ОСН3	P	P		?	?	СН3	
Ar ⁴	ĊĤ,	P	Ξ	I	\bigcirc	x	I	10
7 2	I	I	I	H	I	I	I	
n (cR²=cR³),	сн=сн	сн=сн	сн=сн	сн=сн	сн=сн	1	.	
=	y	-	_		-	0	0	20
N me		\longrightarrow N						
Ar ³	N-CH ₃	C2Hs		ОСН3	9	_S СН ₃	S CH ₃	30
<u>.</u>	Ι	I	I	I	I	I	I	
Ar ²	9	9	9	P	9	P	9	
Ar¹	Ŷ	P	P	P	P	P	P	40
例化物である。	183	184	185	186	187	188	189	

【0085】 【表28】

Ar ⁵	-ОСН3	ОСН3	S		9	9	CH3	
Ar ⁴	I	I	I	I	9	I	I	10
₽4	Ή	I	I	I	I	I	I	
П (СР²=СР³),	ļ	ŀ	1	l	l	I		:
L	0	0	0	0	0	0	0	20
a me	Z							
Ar ³	√S CH₃	√S CH₃	S CH3	S CH ₃	S CH ₃	Ç	Po	30
Ē.	I	Ξ	I	I	I	I	I	30
Ar ²	9	\rangle		P	9	9	9	
Ar1	P	9	9	9	9	9	9	40
愈 形 心 S No	190	191	192	193	194	195	196	

【0086】 【表29】

Ar ⁵	-0сн	-N(CH ₃) ₂				√ }-осн₃	P	
Ar ⁴	I	Ξ	Н	H	\Diamond	I	I	10
æ.	I	Ŧ	I	H	Ξ	н	I	
n (cr²=cr³),	I		l	l	l	l	J	
E	0	0	0	0	0	0	0	20
a m m			Q Z				N	
Ar³	o	○	O	O	0	CH3	Ç -√>	30
Ē	I	I	I	I	I	I	I	
Ar ²	9	9	P	P	P	P	P	
Ar	9	9	P	9	P	P	P	40
密代を 示名。	197	198	199	700	201	202	203	

【0087】 【表30】

Ar ⁵	-{	9	P	Осн3	P		P	
Ar ⁴	Ι	P	Ξ	I	9	H	Ŧ	10
B4	I	I	I	I	I	I	I	
n (CR2=CR3)		1	I.	1	l	сн=сн	сн=сн	
2	0	0	0	0	0	_		20
a a a a a a a a a a a a a a a a a a a		→ N						
Ar ³	N S	сн ^з	ON	N C2Hs		√}-осн₃	-О-осн	30
π_	I	I	Н	Ŧ	Ι	CH ₃	CH ₂ CF ₃	
Ar ²	P	\Diamond	9	0	9	9	9	
Ar¹	9	9	9	P	9	9		40
愈化物 示名。	204	205	206	207	508	209	210	

【0088】 【表31】

Ar ⁵	\Diamond	\Diamond	\Diamond	\Diamond	0	P	P	
Ar ⁴	I	I	I	I	Ι	Ŧ	I	10
₽	I	I	I	I	I	I	I	
n (cR²=CR³) _n	СН=СН	СН≕СН	СН=СН	СН=СН	CH=CH	СН=СН	СН=СН	
<u>E</u>		1	-		-	1	-	20
Z E		Q Q						
Ar ³	-осн	ОСН3	Осн3	Осн3	- осн	ОСН	-ОСН3	30
~	CH(CH ₃) ₂ -	IL.	I	I	I	I	I	
Ar ²	9	P	-CH ₃	√-ocH _s	О ш		P	
Ar.	P	P	CH ₃	ОСН3	Qu.	9	- OCH,	40
倒化物で	211	212	213	214	215	216	217	

【0089】 【表32】

Ar ⁵	?	9	9
Ar ⁴	I	I	I
B ⁴	I	Ξ	I
n (CR2=CR3)	CH=CH	СН=СН	EH:CH
N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	Z	Z	Z
Ar ³	-осн	О}-осн₃	С}-осн₃
Ţ.	I	I	=
Ar ²		S	P
Ar1		S	S
変名を 形名。	218	219	220

[0090]

本発明の有機光導電性材料である前記一般式 (1) で示されるエナミン化合物は、たとえば以下のようにして製造することができる。

[0091]

まず、下記一般式(3)で示されるアルデヒド化合物またはケトン化合物と、下記一般式(4)で示される2級アミン化合物との脱水縮合反応を行うことによって、下記一般式(50

5) で示されるエナミン中間体を製造する。

【0092】 【化8】

$$\begin{array}{c}
\mathsf{CR}^{1}\mathsf{O} \\
\mathsf{Ar}^{1} & \mathsf{Ar}^{2}
\end{array}$$

[0093]

(式中、A r 1 , A r 2 および R 1 は、前記一般式(1)において定義したものと同義である。)

【0094】 【化9】

Ar³ H

(4)

[0095]

(式中、Ar³, aおよびmは、前記一般式 (1) において定義したものと同義である。

[0096] 【化10】



[0097]

(式中、 Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , R^1 , a およびm は、前記一般式(1)において定義したものと同義である。)

[0098]

この脱水縮合反応は、たとえば以下のように行う。前記一般式(3)で示されるアルデヒド化合物またはケトン化合物と、これと略等モル量の前記一般式(4)で示される 2 級アミン化合物とを、芳香族系溶剤、アルコール類またはエーテル類などの溶剤に溶解させ、 5 溶液を調製する。用いる溶剤の具体例としては、たとえばトルエン、キシレン、クロロベンゼン、ブタノールおよびジエチレングリコールジメチルエーテルなどを挙げることができる。調製した溶液中に、触媒、たとえば5 アルエンスルホン酸、カンファースルホン酸またはピリジニュウム5 アルエンスルホン酸などの酸触媒を加え、加熱下で反応させる。触媒の添加量は、前記一般式(3)で示されるアルデヒド化合物またはケトン化合物に対して、10 分の1 (1 / 1 0) 1 (

(6)

とができる。 【0099】

次に、前記一般式(5)で示されるエナミン中間体に対して、ビルスマイヤー反応によるフォルミル化またはフリーデルークラフト反応によるアシル化を行うことによって、下記一般式(6)で示されるエナミンーカルボニル中間体を製造する。このとき、ビルスマイヤー反応によるフォルミル化を行うと、下記一般式(6)で示されるエナミンーカルボニル中間体のうち、 R^5 が水素原子であるエナミンーアルデヒド中間体を製造することができ、フリーデルークラフト反応によるアシル化を行うと、下記一般式(6)で示されるエナミンーカルボニル中間体のうち、 R^5 が水素原子以外の基であるエナミンーケト中間体を製造することができる。

【0100】 【化11】

 $[0\ 1\ 0\ 1]$

(式中、 R^5 は、前記一般式(1)において、nが0のとき R^4 を示し、nが1, 2 または 3 のとき R^2 を示す。A r^1 , A r^2 , A r^3 , R^1 , R^2 , R^4 , a , mおよび n は、前記一般式(1)において定義したものと同義である。)

ビルスマイヤー反応は、たとえば以下のように行う。N, N-ジメチルホルムアミド (N, N-D i me thylformamide; 略称:DMF) または1, 2-ジクロロエタンなどの溶剤中に、オキシ塩化リンと<math>N, N-ジメチルホルムアミド、オキシ塩化リンと<math>N, N-ジフェニルホルムアミド、オキシ塩化リンと<math>N, N-ジフェニルホルムアミドとを加え、ビルスマイヤー試薬を調製する。調製したビルスマイヤー試薬<math>1. 0 当量-1. 3 当量に、前記一般式(5)で示されるエナミン中間体1. 0 当量を加え、60-110 $^{\circ}$ 0の加熱下で、2-8時間撹拌する。その後、<math>1-8規定の水酸化ナトリウム水溶液または水酸化カリウム水溶液などのアルカリ水溶液で加水分解を行う。これによって、前記一般式(<math>6)で示されるエナミンーカルボニル中間体のうち、 R° が水素原子であるエナミンーアルデヒド中間体を高収率で製造することができる。

[0103]

また、フリーデルークラフト反応は、たとえば以下のように行う。 1 , 2- ジクロロエタンなどの溶剤中に、塩化アルミニウムと酸塩化物とによって調製した試薬 1 . 0 当量~ 1 . 3 当量と、前記一般式(5)で示されるエナミン中間体 1 . 0 当量とを加え、- 4 0 ~ 8 0 $\mathbb C$ で、 2 ~ 8 時間撹拌する。このとき、場合によっては加熱する。その後、1 ~ 8 規定の水酸化ナトリウム水溶液または水酸化カリウム水溶液などのアルカリ水溶液で加水分解を行う。これによって、前記一般式(6)で示されるエナミン-カルボニル中間体のうち、 R^5 が水素原子以外の基であるエナミン-ケト中間体を高収率で製造することができる。

[0104]

最後に、前記一般式(6)で示されるエナミンーカルボニル中間体と下記一般式(7-1)または(7-2)で示されるWittig試薬とを塩基性条件下で反応させるWittig-Horner反応を行うことによって、本発明の有機光導電性材料である前記一般式(1)で示されるエナミン化合物を製造することができる。このとき、下記一般式(7 50

-1)で示されるWittig試薬を用いると、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物のうち、nが0であるものを得ることができ、下記一般式(7-2)で示されるWitig試薬を用いると、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物のうち、nが1,2または3であるものを得ることができる。

[0105]

【化12】

$$(R^6O)_2P$$
 Ar^5

(7-1)

10

[0106]

(式中、 R^6 は、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアリール基を示す。 $A r^4$ および $A r^5$ は、前記一般式(1)において定義したものと同義である。)

[0107] 【化13]

$$\begin{array}{c}
\left(CR^{2}=CR^{3}\right) & Ar^{4} \\
\left(R^{6}O\right)_{2}P & Ar^{5}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\left(7-2\right) \\
Ar^{5}
\end{array}$$

[0108]

[0109]

このWittigーHorner反応は、たとえば以下のように行う。トルエン、キシレン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン(Tetrahydrofuran;略称: THF)、エチレングリコールジメチルエーテル、N, N-ジメチルホルムアミドまたはジメチルスルホキシドなどの溶剤中に、前記一般式(6)で示されるエナミンーカルボニル中間体1.0当量と、前記一般式(7-1)または(7-2)で示されるWittig 試薬1.0~1.20当量と、カリウムtーブトキサイド、ナトリウムエトキサイドまたはナトリウムメトキサイドなどの金属アルコキシド塩基1.0~1.5当量とを加え、室温または30~60℃の加熱下で、2~8時間撹拌する。これによって、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物を高収率で製造することができる。

[0110]

本発明による電子写真感光体(以下、単に「感光体」とも称する)は、以上に述べた前記一般式(1)または(2)で示される本発明の有機光導電性材料を電荷輸送物質として用 40いるものであり、種々の実施形態がある。以下、図面を参照して詳細に説明する。

[0 1 1 1]

図1は、本発明による電子写真感光体の一例である電子写真感光体1の構成を簡略化して示す概略断面図である。電子写真感光体1は、導電性材料からなるシート状の導電性支持体11上に、電荷発生物質12を含有する電荷発生層15と、電荷輸送物質13および電荷輸送物質13を結着させるバインダ樹脂17を含有する電荷輸送層16とが、導電性支持体11から外方に向かってこの順序で積層されてなる積層構造からなる感光層14を有する積層型感光体である。

[0112]

電荷輸送層16には、電荷輸送物質13として、本発明の有機光導電性材料である前記一 50

40

般式 (1) または (2) で示される電荷移動度の高いエナミン化合物が含有される。したがって、帯電電位が高く、高感度で、充分な光応答性を示し、また耐久性に優れ、低温環境下または高速プロセスで用いた場合にもそれらの特性が低下しない電子写真感光体を得ることができる。また感光層 14 にポリシランを含有させることなく、高い電荷輸送能力を実現することができるので、光暴露によって特性が低下することのない信頼性の高い電子写真感光体を得ることができる。

[0113]

また前述のように、感光層 14は、電荷発生物質 12を含有する電荷発生層 15と電荷輸送物質 13を含有する電荷輸送層 16との積層構造からなる。このように、電荷発生機能と電荷輸送機能とを別々の層に担わせることによって、電荷発生機能および電荷輸送機能 10 それぞれに最適な材料を選択することが可能となるので、より高感度で、さらに繰り返し使用時の安定性も増した高耐久性を有する電子写真感光体を得ることができる。

[0114]

導電性支持体11を構成する導電性材料としては、たとえばアルミニウム、アルミニウム合金、銅、亜鉛、ステンレス鋼およびチタンなどの金属材料を用いることができる。またこれらの金属材料に限定されることなく、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンもしくはポリスチレンなどの高分子材料、硬質紙またはガラスなどの表面に、金属箔をラミネートしたもの、金属材料を蒸着したもの、または導電性高分子、酸化スズ、酸化インジウムなどの導電性化合物の層を蒸着もしくは塗布したものなどを用いることもできる。導電性支持体11の形状は、電子写真感光体1ではシート状であるけれども、これに限定される 20 ことなく、円筒状、円柱状または無端ベルト状などであってもよい。

[0.115]

導電性支持体11の表面には、必要に応じて、画質に影響のない範囲内で、陽極酸化皮膜処理、薬品もしくは熱水などによる表面処理、着色処理、または表面を粗面化するなどの乱反射処理を施してもよい。レーザを露光光源として用いる電子写真プロセスでは、レーザ光の波長が揃っているため、入射するレーザ光と電子写真感光体内で反射された光とが干渉を起こし、この干渉による干渉縞が画像上に現れて画像欠陥<u>の</u>発生することがある。導電性支持体11の表面に前述のような処理を施すことによって、この波長の揃ったレーザ光の干渉による画像欠陥を防止することができる。

[0116]

電荷発生層15は、光を吸収することによって電荷を発生させる電荷発生物質12を主成分として含有する。電荷発生物質12として有効な物質としては、モノアゾ系顔料、ビスアゾ系顔料およびトリスアゾ系顔料などのアゾ系顔料、インジゴおよびチオインジゴなどのインジゴ系顔料、ペリレンイミドおよびペリレン酸無水物などのペリレン系顔料、アントラキノンおよびピレンキノンなどの多環キノン系顔料、金属フタロシアニンおよび無金属フタロシアニンなどのフタロシアニン系顔料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩類およびチオピリリウム塩類、トリフェニルメタン系色素、ならびにセレンおよび非晶質シリコンなどの無機材料などを挙げることができる。これらの電荷発生物質は、1種が単独でまたは2種以上が組合わされて使用される。

[0117]

これらの電荷発生物質の中でも、オキソチタニウムフタロシアニンを用いることが好ましい。オキソチタニウムフタロシアニンは、高い電荷発生効率と電荷注入効率とを有する電荷発生物質であるので、光を吸収することによって多量の電荷を発生させるとともに、発生した電荷をその内部に蓄積することなく電荷輸送物質13に効率よく注入する。また、前述のように、電荷輸送物質13には、前記一般式(1)または(2)で示される電荷移動度の高い有機光導電性材料が使用される。したがって、光吸収によって電荷発生物質12で発生する電荷は、電荷輸送物質13に効率的に注入されて円滑に輸送されるので、高感度かつ高解像度の電子写真感光体を得ることができる。

[0118]

電荷発生物質12は、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、ナイトブルーおよ 50

びビクトリアブルーなどに代表されるトリフェニルメタン系染料、エリスロシン、ローダミンB、ローダミン3R、アクリジンオレンジおよびフラペオシンなどに代表されるアクリジン染料、メチレンブルーおよびメチレングリーンなどに代表されるチアジン染料、カプリブルーおよびメルドラブルーなどに代表されるオキサジン染料、シアニン染料、スチリル染料、ピリリウム塩染料またはチオピリリウム塩染料などの増感染料と組合わされて使用されてもよい。

[0119]

電荷発生層15の形成方法としては、電荷発生物質12を導電性支持体11上に真空蒸着する方法、または溶剤中に電荷発生物質12を分散して得られる電荷発生層用塗布液を導電性支持体11上に塗布する方法などがある。これらの中でも、結着剤であるバインダ樹脂を溶剤中に混合して得られるバインダ樹脂溶液中に、電荷発生物質12を従来公知の方法によって分散し、得られた塗布液を導電性支持体11上に塗布する方法が好ましい。以下、この方法について説明する。

[0120]

バインダ樹脂には、たとえばポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルブチラール樹脂およびポリビニルホルマール樹脂などの樹脂、ならびにこれらの樹脂を構成する繰返し単位のうちの2つ以上を含む共重合体樹脂などからなる群から選ばれる1種が単独でまたは2種以上が混合されて使用される。共重合体樹脂の具体例 20 としては、たとえば塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニルー無水マレイン酸共重合体樹脂およびアクリロニトリルースチレン共重合体樹脂などの絶縁性樹脂などを挙げることができる。バインダ樹脂はこれらに限定されるものではなく、一般に用いられる樹脂をバインダ樹脂として使用することができる。

[0121]

溶剤には、たとえばジクロロメタンおよびジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素、アセトン、メチルエチルケトンおよびシクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチルおよび酢酸ブチルなどのエステル類、テトラヒドロフラン(THF)およびジオキサンなどのエーテル類、1, 2-ジメトキシエタンなどのエチレングリコールのアルキルエーテル類、ベンゼン、トルエンおよびキシレンなどの芳香族炭化水素類、またはN, N-ジメチルホ 30 ルムアミドおよびN, N-ジメチルアセトアミドなどの非プロトン性極性溶剤などが用いられる。また、これらの溶剤を2種以上混合した混合溶剤を用いることもできる。

[0122]

電荷発生物質12とバインダ樹脂との配合比率は、電荷発生物質12の割合が10重量%~99重量%の範囲にあることが好ましい。電荷発生物質12の割合が10重量%未満であると、感度が低下する。電荷発生物質12の割合が99重量%を越えると、電荷発生層15の膜強度が低下するだけでなく、電荷発生物質12の分散性が低下して粗大粒子が増大し、露光によって消去されるべき部分以外の表面電荷が減少するので、画像欠陥、特に白地にトナーが付着し微小な黒点が形成される黒ポチと呼ばれる画像のかぶりが多くなる。したがって、10重量%~99重量%とした。

[0123]

バインダ樹脂溶液中に電荷発生物質12を分散させる前に、予め電荷発生物質12を粉砕機によって粉砕処理してもよい。粉砕処理に用いられる粉砕機としては、ボールミル、サンドミル、アトライタ、振動ミルおよび超音波分散機などを挙げることができる。

[0124]

電荷発生物質12をバインダ樹脂溶液中に分散させる際に用いられる分散機としては、ペイントシェーカ、ボールミルおよびサンドミルなどを挙げることができる。このときの分散条件としては、用いる容器および分散機を構成する部材の摩耗などによる不純物の混入が起こらないように適当な条件を選択する。

[0125]

電荷発生物質12をバインダ樹脂溶液中に分散して得られる電荷発生層用塗布液の塗布方法としては、スプレイ法、バーコート法、ロールコート法、プレード法、リング法および浸漬塗布法などを挙げることができる。これらの塗布方法のうちから、塗布の物性および生産性などを考慮に入れて最適な方法を選択することができる。特に浸漬塗布法は、塗布液を満たした塗工槽に導電性支持体11を浸漬した後、一定速度または逐次変化する速度で引上げることによって導電性支持体11上に層を形成する方法であり、比較的簡単で、生産性および原価の点で優れているので、電子写真感光体を製造する場合に多く利用されている。なお、浸漬塗布法に用いる装置には、塗布液の分散性を安定させるために、超音波発生装置に代表される塗布液分散装置を設けてもよい。

[0126]

電荷発生層 15 の膜厚は、0.05 μ m以上 5 μ m以下であることが好ましく、より好ましくは 0.1 μ m以上 1 μ m以下である。電荷発生層 15 の膜厚が 0.05 μ m未満であると、光吸収の効率が低下し、感度が低下する。電荷発生層 15 の膜厚が 5 μ mを超えると、電荷発生層内部での電荷移動が感光体表面の電荷を消去する過程の律速段階となり、感度が低下する。したがって、0.05 μ m以上 5 μ m以下とした。

[0127]

電荷輸送層16は、前記一般式(1)または(2)で示される本発明の有機光導電性材料を、電荷発生物質12で発生した電荷を受入れ輸送する能力を有する電荷輸送物質13として、バインダ樹脂17中に含有させることによって得られる。前記一般式(1)または(2)で示される有機光導電性材料は、前述の表1~表32に示す例示化合物などからな 20 る群から選ばれる1種が単独でまたは2種以上が混合されて使用される。

[0.128]

前記一般式(1)または(2)で示される有機光導電性材料は、他の電荷輸送物質と混合されて使用されてもよい。他の電荷輸送物質としては、カルバゾール誘導体、オキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、イミダゾリジン誘導体、ビスイミダゾリジン誘導体、スチリル化合物、ヒドラゾン化合物、多環芳香族化合物、インドール誘導体、ピラゾリン誘導体、オキサゾロン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、キナゾリン誘導体、ベンブフラン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、アミノスチルベン誘導体、トリアリールアミン誘導体、トリアリールメタン誘導体、フェニレンジア 30ミン誘導体、スチルベン誘導体およびベンジジン誘導体などを挙げることができる。また、これらの化合物から生じる基を主鎖または側鎖に有するポリマー、たとえばポリーNービニルカルバゾール、ポリー1ービニルピレンおよびポリー9ービニルアントラセンなども挙げられる。

[0129]

しかしながら、特に高い電荷輸送能力を実現するためには、電荷輸送物質13の全量が、 前記一般式(1)または(2)で示される本発明の有機光導電性材料であることが好まし い。

[0130]

電荷輸送層16のバインダ樹脂17には、電荷輸送物質13との相溶性に優れるものが選 40 ばれる。具体例としては、たとえばポリメチルメタクリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂などのビニル重合体樹脂およびそれらの共重合体樹脂、ならびにポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、ポリスルホン樹脂、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアール樹脂、ポリアシート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアール樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、フェノール樹脂などの樹脂などを挙げることができる。また、これらの樹脂を部分的に架橋した熱硬化性樹脂を使用してもよい。これらの樹脂は、単独で使用されてもよく、また2種以上混合されて使用ざれてもよい。前述した樹脂の中でも、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂またはポリフェニレンオキサイドは、体積抵抗値が10'3 Ω以上であって電気絶縁性に優れており、また皮膜性および電位特性などにも優れているので 50

、これらをバインダ樹脂17に用いることが特に好ましい。

[0131]

電荷輸送物質13(A)とバインダ樹脂17(B)との比率 A/Bは、一般的には重量比で10/12程度であるけれども、本発明による電子写真感光体1では、重量比で10/12~10/30である。前述のように、電荷輸送物質13は前記一般式(1)または(2)で示される電荷移動度の高い本発明の有機光導電性材料を含むので、前記比率 A/Bを10/12~10/30とし、従来公知の電荷輸送物質を用いる場合よりも高い比率でバインダ樹脂を加えても、光応答性を維持することができる。したがって、光応答性を低下させることなく、電荷輸送層16の耐刷性を向上させ、電子写真感光体の耐久性を向上させることができる。なお、前記比率 A/Bが10/30未満でありバインダ樹脂17の比率が高くなると、浸漬塗布法によって電荷輸送層16を形成する場合、塗布液の粘度が増大るので、塗布速度低下を招き生産性が著しく悪くなる。また塗布液の粘度の増大を抑えるために塗布液中の溶剤の量を多くすると、ブラッシング現象が発生し、形成された電荷輸送層16に白濁が発生する。また前記比率 A/Bが10/12を超えバインダ樹脂17の比率が低くなると、バインダ樹脂17の比率が高いときに比べて耐刷性が低くなり、感光層の摩耗量が増加する。したがって、10/12~10/30とした。

$[0\ 1\ 3\ 2]$

電荷輸送層16には、成膜性、可撓性および表面平滑性を向上させるために、必要に応じて、可塑剤またはレベリング剤などの添加剤を添加してもよい。可塑剤としては、たとえば二塩基酸エステル、脂肪酸エステル、リン酸エステル、フタル酸エステル、塩素化パラ 20フィンおよびエポキシ型可塑剤などを挙げることができる。レベリング剤としては、シリコーン系レベリング剤などを挙げることができる。

[0133]

また電荷輸送層16には、機械的強度の増強や電気的特性の向上を図るために、無機化合物または有機化合物の微粒子を添加してもよい。

$[0\ 1\ 3\ 4\]$

さらに電荷輸送層16には、必要に応じて酸化防止剤および増感剤などの各種添加剤を添加してもよい。これによって、電位特性が向上するとともに、塗布液としての安定性が高まり、また感光体を繰返し使用した際の疲労劣化を軽減し、耐久性を向上させることができる。

[0135]

酸化防止剤には、ヒンダードフェノール誘導体またはヒンダードアミン誘導体が好適に用いられる。ヒンダードフェノール誘導体は電荷輸送物質13に対して0.1重量%以上50重量%以下の範囲で使用されることが好ましい。ヒンダードアミン誘導体は電荷輸送物質13に対して0.1重量%以上50重量%以下の範囲で使用されることが好ましい。ヒンダードフェノール誘導体とヒンダードアミン誘導体とは、混合されて使用されてもよい。この場合、ヒンダードフェノール誘導体およびヒンダードアミン誘導体の合計使用量は、電荷輸送物質13に対して0.1重量%以上50重量%以下の範囲にあることが好ましい。ヒンダードフェノール誘導体の使用量、ヒンダードアミン誘導体の使用量、またはヒンダードフェノール誘導体が使用量、ヒンダードアミン誘導体の使用量、またはヒンダードフェノール誘導体およびヒンダードアミン誘導体の合計使用量が0.1重量%未 40 満であると、塗布液の安定性の向上および感光体の耐久性の向上に充分な効果を得ることができない。また50重量%を超えると、感光体特性に悪影響を及ぼす。したがって、0 1 重量%以上50重量%以下とした。

[0136]

電荷輸送層16は、たとえば前述の電荷発生層15を形成する場合と同様に、適当な溶剤中に電荷輸送物質13およびバインダ樹脂17、ならびに必要な場合には前述の添加剤を溶解または分散させて電荷輸送層用塗布液を調製し、この塗布液をスプレイ法、バーコート法、ロールコート法、ブレード法、リング法または浸漬塗布法などによって、電荷発生層15上に塗布することによって形成される。これらの塗布方法の中でも、特に浸漬塗布法は、前述したように種々の点で優れているので、電荷輸送層16を形成する場合にも多50

く利用されている。

[0137]

塗布液に用いられる溶剤には、ベンゼン、トルエン、キシレンおよびモノクロルベンゼンなどの芳香族炭化水素、ジクロロメタンおよびジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素、THF、ジオキサンおよびジメトキシメチルエーテルなどのエーテル類、ならびにN,N-ジメチルホルムアミドなどの非プロトン性極性溶剤などからなる群から選ばれる1種が単独でまたは2種以上が混合されて使用される。また前述した溶剤に、必要に応じてアルコール類、アセトニトリルまたはメチルエチルケトンなどの溶剤をさらに加えて使用することもできる。

[0138]

電荷輸送層 16 の膜厚は、 5μ m以上 50μ m以下であることが好ましく、より好ましくは 10μ m以上 40μ m以下である。電荷輸送層 16 の膜厚が 5μ m未満であると、感光体表面の帯電保持能が低下する。電荷輸送層 16 の膜厚が 50μ mを超えると、感光体の解像度が低下する。したがって、 5μ m以上 50μ m以下とした。

[0139]

感光層14には、感度の向上を図り、繰返し使用時の残留電位の上昇および疲労などを抑えるために、さらに1種以上の電子受容物質や色素を添加してもよい。

[0140]

電子受容物質には、たとえば無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸および4ークロルナフタル酸無水物などの酸無水物、テトラシアノエチレンおよびテレフタルマロンジ 20 ニトリルなどのシアノ化合物、4ーニトロベンズアルデヒドなどのアルデヒド類、アントラキノンおよび1ーニトロアントラキノンなどのアントラキノン類、2,4,7ートリニトロフルオレノンおよび2,4,5,7ーテトラニトロフルオレノンなどの多環もしくは複素環ニトロ化合物、ならびにジフェノキノン化合物などの電子吸引性材料、またはこれらの電子吸引性材料を高分子化したものなどを用いることができる。

[0141]

色素には、たとえばキサンテン系色素、チアジン色素、トリフェニルメタン色素、キノリン系顔料または銅フタロシアニンなどの有機光導電性化合物を用いることができる。これらの有機光導電性化合物は光学増感剤として機能する。

[0142]

感光層14の表面には、保護層を設けてもよい。保護層を設けることによって、感光層14の耐刷性を向上させることができるとともに、感光体表面を帯電させる際のコロナ放電によって発生するオゾンや窒素酸化物などの感光層14への化学的悪影響を防止することができる。保護層には、たとえば樹脂、無機フィラー含有樹脂または無機酸化物などからなる層が用いられる。

[0 1 4 3]

図2は、本発明による電子写真感光体の他の例である電子写真感光体2の構成を簡略化して示す概略断面図である。電子写真感光体2は、図1に示す電子写真感光体1に類似し、対応する部分については同一の参照符号を付して説明を省略する。注目すべきは、導電性支持体11と感光層14との間に中間層18が設けられることである。

[0144]

導電性支持体11と感光層14との間に中間層18がない場合、導電性支持体11から感光層14に電荷が注入され、感光層14の帯電性が低下し、露光によって消去されるべき部分以外の表面電荷が減少し画像にかぶりなどの欠陥が発生することがある。特に、反転現像プロセスを用いて画像を形成する場合には、露光によって表面電荷が減少した部分にトナー画像が形成されるので、露光以外の要因で表面電荷が減少すると、白地にトナーが付着し微小な黒点が形成される黒ポチと呼ばれる画像のかぶりが発生し、画質の著しい劣化が生じる。すなわち、導電性支持体11または感光層14の欠陥に起因して微小な領域での帯電性の低下が生じ、黒ポチなどの画像のかぶりが発生し、著しい画像欠陥となる。前述のように中間層18を設けることによって、導電性支持体11から感光層14への電

10

30

40

荷の注入を防止することができるので、感光層14の帯電性の低下を防ぐことができ、露 光によって消去されるべき部分以外の表面電荷の減少を抑え、画像にかぶりなどの欠陥が 発生することを防止することができる。

[0145]

また中間層18を設けることによって、導電性支持体11表面の欠陥を被覆して均一な表面を得ることができるので、感光層14の成膜性を高めることができる。また感光層14の導電性支持体11からの剥離を抑え、導電性支持体11と感光層14との接着性を向上させることができる。

[0146]

中間層18には、各種樹脂材料からなる樹脂層またはアルマイト層などが用いられる。 【0147】

10

樹脂層を形成する樹脂材料としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂およびポリアミド樹脂などの樹脂、これらの樹脂を構成する繰返し単位のうちの2つ以上を含む共重合体樹脂、カゼイン、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ならびにエチルセルロースなどを挙げることができる。これらの中でも、ポリアミド樹脂を用いることが好ましく、特にアルコール可溶性ナイロン樹脂を用いることが好ましい。好ましいアルコール可溶性ナイロン樹脂としては、たとえば6ーナイロン、6,6ーナイロン、6,10ーナイロン、11ーナイロンおよび2ーナイロンなどを共重合させた、いわゆる共重合ナイロン、ならびにNーアルコキシメチル変性ナイロンおよびNーアルコキシエチル変性ナイロンおように、ナイロンを化学的に変性させた樹脂などを挙げることができる。

[0148]

中間層18は、金属酸化物などの粒子を含有してもよい。これらの粒子を含有させることによって、中間層18の体積抵抗値を調節し、導電性支持体11から感光層14への電荷の注入をさらに防止することができるとともに、各種環境下において感光体の電気特性を維持することができる。

[0149]

金属酸化物粒子としては、たとえば酸化チタン、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム および酸化スズなどの粒子を挙げることができる。

30

 $[0\ 1\ 5\ 0\]$

中間層18に金属酸化物などの粒子を含有させる場合、たとえば、前述の樹脂が溶解した 樹脂溶液中に、これらの粒子を分散させて中間層用塗布液を調製し、この塗布液を導電性 支持体11上に塗布することによって中間層18を形成することができる。

 $\{0\ 1\ 5\ 1\}$

樹脂溶液の溶剤には、水または各種有機溶剤が用いられる。特に、水、メタノール、エタノールもしくはブタノールなどの単独溶剤、または水とアルコール類、2種類以上のアルコール類、アセトンもしくはジオキソランなどとアルコール類、ジクロロエタン、クロロホルムもしくはトリクロロエタンなどの塩素系溶剤とアルコール類などの混合溶剤が好適に用いられる。

40

[0152]

前述の粒子を樹脂溶液中に分散させる方法としては、ボールミル、サンドミル、アトライタ、振動ミルまたは超音波分散機などを用いる一般的な方法を使用することができる。

[0153]

中間層用塗布液中の樹脂および金属酸化物の合計含有量Cは、中間層用塗布液に使用されている溶剤の含有量Dに対し、C/Dが重量比で1/99~40/60であることが好ましく、より好ましくは2/98~30/70である。また樹脂と金属酸化物との比率(樹脂/金属酸化物)は、重量比で90/10~1/99であることが好ましく、より好ましくは70/30~5/95である。

[0154]

中間層用塗布液の塗布方法としては、スプレイ法、バーコート法、ロールコート法、ブレード法、リング法および浸漬塗布法などを挙げることができる。特に浸漬塗布法は、前述したように、比較的簡単で、生産性および原価の点で優れているので、中間層18を形成する場合にも多く利用されている。

[0155]

中間層 18 の膜厚は、0.01 μ m以上 20 μ m以下であることが好ましく、より好ましくは 0.05 μ m以上 10 μ m以下である。中間層 18 の膜厚が 0.01 μ mより薄いと、実質的に中間層 18 として機能しなくなり、導電性支持体 11 の欠陥を被覆して均一な表面性を得ることができず、導電性支持体 11 から感光層 14 への電荷の注入を防止することができなくなり、感光層 14 の帯電性の低下が生じる。中間層 18 の膜厚を 20 μ m 10 よりも厚くすることは、中間層 18 を浸漬塗布法によって形成する場合に、中間層 18 の形成が困難になるとともに、中間層 18 上に感光層 14 を均一に形成することができず、感光体の感度が低下するので好ましくない。

[0156]

図3は、本発明による電子写真感光体のさらに他の例である電子写真感光体3の構成を簡明化して示す概略断面図である。電子写真感光体3は、図2に示す電子写真感光体2に類似し、対応する部分については同一の参照符号を付して説明を省略する。

[0157]

注目すべきは、電子写真感光体3が、電荷発生物質12と電荷輸送物質13とをバインダ 樹脂17中に含有させてなる単層構造からなる感光層140を有する単層型感光体である 20 ことである。

[0 1-5 8]

感光層140は、前述の電荷輸送層13を形成する場合と同様の方法で形成される。たとえば、前述の電荷発生物質12と前記一般式(1)または(2)で示される本発明の有機光導電性材料を含む電荷輸送物質13とバインダ樹脂17とを、前述の適当な溶剤に溶解または分散させて感光層用塗布液を調製し、この感光層用塗布液を浸漬塗布法などによって中間層18上に塗布することによって形成される。

[0159]

感光層140中の電荷輸送物質13とバインダ樹脂17との比率は、前述の電荷輸送層1 6中の電荷輸送物質13とバインダ樹脂17との比率A/Bと同様に、重量比で10/1 30 2~10/30である。

[0160]

感光層 140の膜厚は、 5μ m以上 100μ m以下であることが好ましく、より好ましくは 10μ m以上 50μ m以下である。感光層 140の膜厚が 5μ m未満であると、感光体表面の帯電保持能が低下する。感光層 140の膜厚が 100μ mを超えると、生産性が低下する。したがって、 5μ m以上 100μ m以下とした。

 $[0 \ 1 \ 6 \ 1]$

本発明による電子写真感光体は、以上に述べた図1〜図3に示す構成に限定されることなく、種々の層構成を採ることができる。

[0162]

また感光体の各層には、必要に応じて酸化防止剤、増感剤および紫外線吸収剤などの各種添加剤を添加してもよい。これによって、電位特性を向上させることができる。また塗布によって層を形成する際の塗布液の安定性が高まる。また感光体を繰返し使用した際の疲労劣化を軽減し、耐久性を向上させることができる。特に酸化防止剤としては、フェノール系化合物、ハイドロキノン系化合物、トコフェロール系化合物およびアミン系化合物などを挙げることができる。これらの酸化防止剤は、電荷輸送物質13に対して0.1重量%以上50重量%以下の範囲で使用されることが好ましい。酸化防止剤の使用量が0.1重量%未満であると、塗布液の安定性の向上および感光体の耐久性の向上に充分な効果を得ることができない。酸化防止剤の使用量が50重量%を超えると、感光体特性に悪影響を及ぼす。したがって、0.1重量%以上50重量%以下とした。

[0 1 6 3]

次に、本発明による電子写真感光体を備える画像形成装置について説明する。なお、本発明による画像形成装置は、以下の記載内容に限定されるものではない。

[0164]

図4は、本発明による電子写真感光体10を備える画像形成装置100の構成を簡略化して示す構成図である。

 $[0\ 1\ 6\ 5\]$

画像形成装置100は、本発明による電子写真感光体10(以下、単に「感光体10」とも称する。)を備える。感光体10は、円筒状であって、図示しない駆動手段によって参照符41の方向に所定の周速度で回転駆動される。感光体10の周囲には、感光体10の10回転方向に沿って、帯電器32、図示しない半導体レーザ、現像器33、転写帯電器34、クリーナ36がこの順序で設けられる。また転写紙51の進行方向には定着器35が設けられる。

[0166]

この画像形成装置100による画像形成過程について説明する。まず感光体10は、接触式または非接触式の帯電器32によって、帯電器32を臨む表面43に正または負の所定電位の均一帯電を受ける。次いで、図示しない半導体レーザからレーザビーム31が照射され、感光体10の表面43に露光が施される。レーザビーム31は、主走査方向である感光体10の長手方向に繰返し走査され、これに伴って感光体10の表面43に静電潜像が順次形成される。形成された静電潜像は、レーザビーム31の結像点よりも回転方向下 20流側に設けられた現像器33によって、トナー画像として現像される。

[0 1 6 7]

また、感光体10への露光と同期して、転写紙51が参照符42の方向から現像器33の回転方向下流側に設けられた転写帯電器34に与えられる。

[0168]

現像器33において感光体10の表面43に形成されたトナー画像は、転写帯電器34によって転写紙51の表面上に転写される。トナー画像が転写された転写紙51は図示しない搬送ベルトによって定着器35に搬送され、定着器35によってトナー画像が転写紙51に定着され、画像の一部が形成される。

[0 1 6 9]

感光体10の表面43上に残留するトナーは、転写帯電器34のさらに回転方向下流側であって帯電器32の回転方向上流側に、図示しない除電ランプと共に設けられるクリーナ36によって除去される。感光体10をさらに回転させることによって以上の過程が繰返され、転写紙51上に画像が形成される。このようにして画像が形成された転写紙51は、画像形成装置100の外部に排紙される。

[0170]

画像形成装置100に備えられる本発明による電子写真感光体10は、前述のように、前記一般式(1)または(2)で示される本発明の有機光導電性材料を電荷輸送物質として含有するので、帯電電位が高く、高感度で、充分な光応答性を示し、また耐久性に優れ、またそれらの特性は、低温環境下または高速プロセスで用いた場合にも低下しない。したがって、各種の環境下において高品質の画像を提供することのできる信頼性の高い画像形成装置を得ることができる。また、電子写真感光体10は光暴露によって特性の低下することがないので、メンテナンス時などに感光体が光に曝されることによる画質の低下を防ぎ、画像形成装置の信頼性を向上させることができる。

[0171]

【実施例】

次に実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するけれども、本発明はこれに限定されるものではない。

[0172]

(製造例1) 例示化合物 No. 1の製造



20

(製造例1-1) エナミン中間体の製造

トルエン 100 m l に、下記構造式(8)で示される N-(p-h) ル) $-\alpha-t$ フチルアミン 23. 3 g(1.0 当量)と、下記構造式(9)で示されるジフェニルアセトアルデヒド 20.6 g(1.0 5 当量)と、D L -1 0 - カンファースルホン酸 0.2 3 g(0.0 1 当量)とを加えて加熱し、副生した水をトルエンと共沸させて系外に取り除きながら、6 時間反応を行った。反応終了後、反応溶液を 10 分の 1 (1 1 1 0)程度に濃縮し、激しく撹拌されているヘキサン 100 m 1 中に徐々に滴下し、結晶を生成させた。生成した結晶を濾別し、冷エタノールで洗浄することによって、淡黄色粉末状化合物 36.2 gを得た。

[0173]

【化14】

【0174】 【化15】

CHO (9)

[0 1 7 5]

得られた化合物を液体クロマトグラフィー-質量分析法(Liquid

Chromatography-Mass Spectrometry;略称:LC-MS)で分析した結果、下記構造式(10)で示されるエナミン中間体(分子量の計算値:411.20)にプロトンが付加した分子イオン [M+H] ⁺ に相当するピークが 412.5 に観測されたことから、得られた化合物は下記構造式(10)で示されるエナミン中間体であることが判った(収率:88%)。また、LC-MSの分析結果から、得られたエナミン中間体の純度は99.5%であることが判った。

[0176]

【化16】

[0177]

以上のように、2級アミン化合物である前記構造式(8)で示されるN-(p-k)ル) $-\alpha-t$ フチルアミンと、アルデヒド化合物である前記構造式(9)で示されるジフェニルアセトアルデヒドとの脱水縮合反応を行うことによって、前記構造式(10)で示され 50

るエナミン中間体を得ることができた。

[0178]

(製造例1-2) エナミンーアルデヒド中間体の製造

無水 N, N - ジメチルホルムアミド (DMF) 100m1中に、氷冷下、オキシ塩化リン9.2 g (1.2 当量)を徐々に加え、約30 分間攪拌し、ビルスマイヤー試薬を調製した。この溶液中に、氷冷下、製造例1-1 で得られた前記構造式 (10) で示されるエナミン中間体20.6 g (1.0 当量)を徐々に加えた。その後、徐々に加熱して反応温度を80 でまで上げ、80 でを保つように加熱しながら3時間攪拌した。反応終了後、この反応溶液を放冷し、冷やした4規定 (4N) 一水酸化ナトリウム水溶液 800m1 中に徐々に加え、沈殿を生じさせた。生じた沈殿を濾別し、充分に水洗した後、エタノールと酢 10酸エチルとの混合溶剤で再結晶を行うことによって、黄色粉末状化合物 20.4 g を得た

[0179]

得られた化合物をLC-MSで分析した結果、下記構造式(11)で示されるエナミンーアルデヒド中間体(分子量の計算値:439.19)にプロトンが付加した分子イオン [M+H] $^+$ に相当するピークが440.5 に観測されたことから、得られた化合物は下記構造式(11)で示されるエナミンーアルデヒド中間体であることが判った(収率:93%)。また、LC-MSの分析結果から、得られたエナミンーアルデヒド中間体の純度は99.7%であることが判った。

【化17】

[0181]

以上のように、前記構造式(10)で示されるエナミン中間体に対して、ビルスマイヤー 反応によるフォルミル化を行うことによって、前記構造式(11)で示されるエナミンー アルデヒド中間体を得ることができた。

[0182]

(製造例1-3) 例示化合物No. 1の製造

製造例1-2で得られた前記構造式(11)で示されるエナミンーアルデヒド中間体8.8g(1.0当量)と、下記構造式(12)で示されるジエチルシンナミルホスホネート6.1g(1.2当量)とを、無水DMF80mlに溶解させ、その溶液中にカリウム tーブトキシド2.8g(1.25当量)を室温で徐々に加えた後、50℃まで加熱し、50℃を保つように加熱しながら5時間撹拌した。反応混合物を放冷した後、過剰のメタノール中に注いだ。析出物を回収し、トルエンに溶解させてトルエン溶液とした。このトルエン溶液を分液ロートに移し、水洗した後、有機層を取出し、取出した有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた。乾燥後、固形物を取除いた有機層を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行うことによって、黄色結晶10.1gを得た。

[0183]

【化18】

20

(12)

[0184]

得られた結晶をLC-MSで分析した結果、目的とする表1に示す例示化合物No.1のエナミン化合物(分子量の計算値:539.26)にプロトンが付加した分子イオン[M+H] ⁺ に相当するピークが540.5に観測された。

[0185]

また、得られた結晶の重クロロホルム(化学式:CDC1。)中における核磁気共鳴(N 10 u c l e a r Magnetic Resonance;略称:NMR)スペクトルを測定したところ、例示化合物No. 1のエナミン化合物の構造を支持するスペクトルが得られた。図5は、製造例1-3の生成物の H-NMRスペクトルであり、図6は、図5に示すスペクトルの6ppm~9ppmを拡大して示す図である。図7は、製造例1-3の生成物の通常測定による C-NMRスペクトルであり、図8は、図7に示すスペクトルの110ppm~160ppmを拡大して示す図である。図9は、製造例1-3の生成物のDEPT135測定による C-NMRスペクトルであり、図10は、図9に示すスペクトルの110ppm~160ppmを拡大して示す図である。なお、図5~図10において、横軸は化学シフト値 δ (ppm)を示す。また図5および図6において、シグナルと横軸との間に記載されている値は、図5の参照符500で示されるシグナルの積分 20値を3としたときの各シグナルの相対的な積分値である。

[0186]

LC-MSの分析結果およびNMRスペクトルの測定結果から、得られた結晶は、例示化合物No.1のエナミン化合物であることが判った(収率:94%)。また、LC-MSの分析結果から、得られた例示化合物No.1のエナミン化合物の純度は99.8%であることが判った。

[0187]

以上のように、前記構造式(11)で示されるエナミンーアルデヒド中間体と、Wittigig試薬である前記構造式(12)で示されるジエチルシンナミルホスホネートとのWittig-Horner反応を行うことによって、表1に示す例示化合物No. <math>1のエナ 30 ミン化合物を得ることができた。

[0188]

(製造例2) 例示化合物 No. 61の製造

前記構造式 (8) で示されるN-(p-h) (p-h) (p-h) (p-h) (8) で示される(p-h) (p-h) (p-h

[0189]

得られた化合物をLC-MSで分析した結果、目的とする表9に示す例示化合物No. 6 1のエナミン化合物(分子量の計算値:555. 26)にプロトンが付加した分子イオン [M+H] ⁺ に相当するピークが556. 7に観測された。

[0190]

また、得られた化合物の重クロロホルム(CDCl₃)中におけるNMRスペクトルを測定したところ、例示化合物No. 61のエナミン化合物の構造を支持するスペクトルが得られた。図11は、製造例2の生成物の 1 H-NMRスペクトルであり、図12は、図11に示すスペクトルの6ppm~9pmを拡大して示す図である。図13は、製造例2の生成物の通常測定による 1 SC-NMRスペクトルであり、図14は、図13に示すス 50

ペクトルの110ppm~160ppmを拡大して示す図である。図15は、製造例2の生成物のDEPT135測定による¹°C-NMRスペクトルであり、図16は、図15に示すスペクトルの110ppm~160ppmを拡大して示す図である。なお、図11~図16において、横軸は化学シフト値δ(ppm)を示す。また図11および図12において、シグナルと横軸との間に記載されている値は、図11の参照符501で示されるシグナルの積分値を3としたときの各シグナルの相対的な積分値である。

[0191]

LC-MSの分析結果およびNMRスペクトルの測定結果から、得られた化合物は、例示化合物No.61のエナミン化合物であることが判った(収率:92%)。また、LC-MSの分析結果から、得られた例示化合物No.61のエナミン化合物の純度は99.0 10 %であることが判った。

[0192]

以上のように、脱水縮合反応、ビルスマイヤー反応およびWittigーHorner反応の3段階の反応を行うことによって、3段階収率73.5%で、表9に示す例示化合物No.61のエナミン化合物を得ることができた。

[0193]

(製造例3) 例示化合物 No. 46の製造

製造例1-2で得られた前記構造式(11)で示されるエナミン-アルデヒド中間体2.0g(1.0当量)と、下記構造式(13)で示されるWittig試薬1.53g(1.2当量)とを、無水DMF15mlに溶解させ、その溶液中にカリウム t-ブトキシド 20.71g(1.25当量)を室温で徐々に加えた後、50℃まで加熱し、50℃を保つように加熱しながら5時間撹拌した。反応混合物を放冷した後、過剰のメタノール中に注いだ。析出物を回収し、トルエンに溶解させてトルエン溶液とした。このトルエン溶液を分液ロートに移し、水洗した後、有機層を取出し、取出した有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた。乾燥後、固形物を取除いた有機層を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行うことによって、黄色結晶2.37gを得た。

[0194] [化19]

(13)

30

40

[0195]

得られた結晶をLC-MSで分析した結果、目的とする表 7 に示す例示化合物 No. 46 のエナミン化合物(分子量の計算値:565. 28)にプロトンが付加した分子イオン [M+H] $^+$ に相当するピークが 566. 4 に観測されたことから、得られた結晶は、例示化合物 No. 46のエナミン化合物であることが判った(収率:92%)。また、LC-MSの分析結果から、得られた例示化合物 No. 46のエナミン化合物の純度は、99.8%であることが判った。

[0196]

以上のように、前記構造式(11)で示されるエナミンーアルデヒド中間体と前記構造式(13)で示されるWittig試薬とのWittigーHorner反応を行うことによって、表7に示す例示化合物No. 46のエナミン化合物を得ることができた。

[0 1 9 7]

(比較製造例 1)下記構造式(14)で示される化合物の製造製造例 1-2 で得られた前記構造式(11)で示されるエナミンーアルデヒド中間体 2. 0g(1.0当量)を無水 T H F 15 m 1 に溶解させ、その溶液中に、アリルブロマイドと金属マグネシウムとから調製したグリニヤール試薬であるアリルマグネシウムブロマイドの T H F 溶液(モル濃度:1.0 m o 1 I 1)5.23 m I (1.15 当量)を I 0 I で I 3 を I 6 で I 2 0 I 6 で I 5 の I 6 で I 6 で I 6 で I 6 で I 6 で I 6 で I 6 で I 6 で I 7 で I 7 で I 8 で I 8 で I 6 で I 7 で I 8 で I 7 で I 8 で I 8 で I 8 で I 8 で I 8 で I 8 で I 8 で I 9 で

行状況を確認したところ、明確な反応生成物は確認できず、複数の生成物が確認された。 常法により、後処理、抽出、濃縮を行った後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行 うことによって、反応混合物の分離、精製を行った。

[0198]

しかしながら、目的とする下記構造式 (14) で示される化合物を得ることはできなかった。

[0199]

【化20】

[0200]

(実施例1)

電荷発生物質12である下記構造式(15)で示されるアゾ化合物1重量部を、THF99重量部にフェノキシ樹脂(ユニオンカーバイド社製:PKHH)1重量部を溶解させて得た樹脂溶液に加えた後、ペイントシェーカで2時間分散させ、電荷発生層用塗布液を調製した。この電荷発生層用塗布液を、導電性支持体11である、表面にアルミニウムが蒸着された膜厚80μmのポリエステルフィルムのアルミニウム上にベーカアプリケータにて塗布した後、乾燥させ、膜厚0.3μmの電荷発生層15を形成した。

【0201】 【化21】

$$H_{0}C$$
 $H_{0}C$
 H

[0202]

次に、電荷輸送物質13である表1に示す例示化合物No.1のエナミン化合物8重量部と、バインダ樹脂17であるポリカーボネート樹脂(帝人化成株式会社製:C-1400)10重量部とをTHF80重量部に溶解させ、電荷輸送層用塗布液を調製した。この電荷輸送層用塗布液を、先に形成した電荷発生層15上にベーカアプリケータにて塗布した後、乾燥させ、膜厚10μmの電荷輸送層16を形成した。

以上のようにして、図1に示す構成の積層型の電子写真感光体を作製した。

[0203]

(実施例 2~6)

50

(16)

電荷輸送物質13に、例示化合物No.1に代えて、表1に示す例示化合物No.3、表9に示す例示化合物No.61、表16に示す例示化合物No.106、表21に示す例示化合物No.146または表26に示す例示化合物No.177のエナミン化合物を用いる以外は、実施例1と同様にして、5種類の電子写真感光体を作製した。

[0204]

(比較例1)

電荷輸送物質13に、例示化合物No.1に代えて、下記構造式(16)で示される比較化合物Aを用いる以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製した。

[0205]

【化22】

10

[0206]

20

30

(比較例2)

電荷輸送物質13に、例示化合物No.1に代えて、下記構造式(17)で示される比較化合物Bを用いる以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製した。

[0207]

【化23】

[0208]

(比較例3)

電荷輸送物質13に、例示化合物No.1に代えて、下記構造式(18)で示される比較 化合物Cを用いる以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製した。

[0209]

【化24】

[0210]

(比較例 4)

電荷輸送物質13に、例示化合物No.1に代えて、下記構造式(19)で示される比較 化合物Dを用いる以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製した。

[0211]

【化25】

$$H_3C$$
—C H_3
(19)

[0212]

[評価1]

[0213]

【表33】

	電荷輸送物質	イオン化ポテンシャル (eV)	電荷移動度 (cm²/V·sec)
実施例1	例示化合物 1	5.65	3.0 x 10 ⁻⁴
実施例2	例示化合物 3	5.58	2.8 x 10 ⁻⁴
実施例3	例示化合物 61	5.61	2.8×10^{-4}
実施例4	例示化合物 106	5.57	4.1 x 10 ⁻⁴
実施例5	例示化合物 146	5.59	7.2 x 10 ⁻⁴
実施例6	例示化合物 177	5.71	2.3 x 10 ⁻⁴
比較例1	比較化合物A	5.63	2.0 x 10 ⁻⁵
比較例2	比較化合物B	5.66	1.5 x 10 ⁻⁵
比較例3	比較化合物C	5.68	2.1×10^{-5}
比較例4	比較化合物D	5.40	1.2×10^{-6}

[0214]

実施例1~6と比較例4との比較から、前記一般式(1)で示される本発明の有機光導電性材料は、従来公知の電荷輸送物質である比較化合物Dなどのトリフェニルアミンダイマー(Triphenylamine dimer;略称:TPD)に比べ、2桁以上高い 20電荷移動度を有することが判った。

· [0 2 1 5]

また実施例1~6と比較例1,3との比較から、前記一般式(1)で示される本発明の有機光導電性材料は、前記一般式(1)においてエナミンの官能基に含まれる窒素原子に結合するナフチレン基が、他のアリレン基に置換された化合物に相当する比較化合物Aおよび比較化合物Cに比べ、1桁以上高い電荷移動度を有することが判った。

[0216]

また実施例 $1\sim6$ と比較例 2 との比較から、前記一般式(1)で示される本発明の有機光導電性材料は、前記一般式(1)においてnが0でありかつ A r 3 が複素環基以外の基である化合物に相当する比較化合物 B に比べ、1 桁以上高い電荷移動度を有することが判っ 30 た。

[0217]

また実施例 $1\sim3$, 6 と実施例 5 との比較から、前記一般式(1)において A r 8 がナフチル基である化合物の方が、A r 8 がナフチル基でない化合物よりも高い電荷移動度を有することが判った。

[0218]

(実施例7)

酸化アルミニウム(化学式: Al_2O_3)および二酸化ジルコニウム(化学式: ZrO_2)で表面処理を行った樹枝状の酸化チタン(石原産業株式会社製:TTO-D-1)9重量部と共重合ナイロン樹脂(東レ株式会社製:CM8000)9重量部とを、1, 3-ジ 40オキソラン41重量部とメタノール41重量部との混合溶剤に加え、ペイントシェーカを用いて12時間分散させ、中間層用塗布液を調製した。調製した中間層用塗布液を、導電性支持体11である厚み0.2mmのアルミニウム基板上にベーカアプリケータにて塗布した後、乾燥させ、膜厚1 μ mの中間層18を形成した。

[0219]

次いで、電荷発生物質12である下記構造式(20)で示されるアゾ化合物2重量部を、 THF97重量部にポリビニルブチラール樹脂(積水化学工業株式会社製:BX-1)1 重量部を溶解させて得た樹脂溶液に加えた後、ペイントシェーカで10時間分散させ、電 荷発生層用塗布液を調製した。この電荷発生層用塗布液を、先に形成した中間層18の上 に、ベーカアプリケータにて塗布した後、乾燥させ、膜厚0.3μmの電荷発生層15を50 形成した。

[0220]

【化26】

[0221]

以上のようにして、図2に示す構成の積層型の電子写真感光体を作製した。

[0222]

(実施例8~12)

電荷輸送物質13に、例示化合物No.1に代えて、表1に示す例示化合物No.3、表9に示す例示化合物No.61、表16に示す例示化合物No.106、表21に示す例示化合物No.146または表26に示す例示化合物No.177のエナミン化合物を用いる以外は、実施例7と同様にして、5種類の電子写真感光体を作製した。

[0223]

(比較例 5 ~ 7)

電荷輸送物質13に、例示化合物No.1に代えて、前記構造式(16)で示される比較化合物A、前記構造式(17)で示される比較化合物Bまたは前記構造式(19)で示される比較化合物Dを用いる以外は、実施例7と同様にして、3種類の電子写真感光体を作製した。

[0224]

(実施例13)

実施例 7 と同様にして、中間層用塗布液を調製し、これを導電性支持体 11 である厚み 0 . 2 mmのアルミニウム基板上に塗布した後、乾燥させ、膜厚 1 μ mの中間層 18 を形成した。

[0225]

以上のようにして、図3に示す構成の単層型の電子写真感光体を作製した。

[0226]

50

40

30

(実施例14)

電荷発生物質12に、前記構造式(20)で示されるアゾ化合物に代えて、X型無金属フタロシアニンを用いる以外は、実施例7と同様にして電子写真感光体を作製した。

[0227]

(実施例15~19)

電荷発生物質12に、前記構造式(20)で示されるアゾ化合物に代えて、X型無金属フタロシアニンを用い、電荷輸送物質13に、例示化合物No.1に代えて、表1に示す例示化合物No.3、表9に示す例示化合物No.61、表16に示す例示化合物No.106、表21に示す例示化合物No.146または表26に示す例示化合物No.177のエナミン化合物を用いる以外は、実施例7と同様にして、5種類の電子写真感光体を作10製した。

[0228]

(比較例8~10)

電荷発生物質12に、前記構造式(20)で示されるアゾ化合物に代えて、X型無金属フタロシアニンを用い、電荷輸送物質13に、例示化合物No.1に代えて、前記構造式(16)で示される比較化合物A、前記構造式(17)で示される比較化合物Bまたは前記構造式(19)で示される比較化合物Dを用いる以外は、実施例7と同様にして、3種類の電子写真感光体を作製した。

[0229]

(比較例11)

電荷発生物質12に、前記構造式(20)で示されるアゾ化合物に代えて、X型無金属フタロシアニンを用い、電荷輸送物質13に、例示化合物No.1に代えて、下記構造式(21)で示される比較化合物Eを用いる以外は、実施例7と同様にして電子写真感光体を作製した。

[0230]

【化27】

[0231]

(比較例12)

電荷発生物質12に、前記構造式(20)で示されるアゾ化合物に代えて、X型無金属フ 40 タロシアニンを用い、電荷輸送物質13に、例示化合物No.1に代えて、下記構造式(22)で示される比較化合物Fを用いる以外は、実施例7と同様にして電子写真感光体を作製した。

[0232]

【化28】

[0233]

[評価2]

以上の実施例 $7 \sim 1$ 9 および比較例 $5 \sim 1$ 2 で作製した各電子写真感光体について、静電 複写紙試験装置(株式会社川口電機製作所製:EPA-8200)を用いて初期特性および繰返し特性を評価した。なお、初期特性および繰返し特性の評価は、温度 $22\mathbb{C}$ 、相対 湿度($Relative Humidity)65%(<math>22\mathbb{C}/65\%RH$)の常温/常 湿環境下(以下、 $N/N環境下と称する)と、温度 <math>5\mathbb{C}$ 、相対湿度 20%($5\mathbb{C}/20\%$ 20 RH)の低温/低湿環境下(以下、<math>L/L環境下と称する)とにおいて行った。

[0234]

[0235]

繰返し特性の評価は、以下のように行った。前述の帯電および露光の操作を1サイクルとして5000回繰返した後、初期特性の評価と同様にして、半減露光量 $E_{1/2}$ 、帯電電位V。および残留電位V。を測定した。

以上の測定結果を表34に示す。

[0236]

【表34】

				N N	22°C	N/N; 22°C/65%RH				2	200	L/L: 5°C/20%RH		Γ
	電荷発生物質	電荷輸送物質	初期特性	봹		繰返し特性	世史		初期特性	#		繰返し特性	数	
			E1/2 (4 J/cm²)	\(\mathcal{V}_0 \rangle \rangle	ري. دري	E _{1/2} (µ J/cm²)	Ş	<u>ξ</u>	E1,2 (4 J/cm²) \(V_6V)\(V, \(V)\) \(E1,2 (4 J/cm²)\(V_6V)\(V, \(V)\) \(E1,2 (4 J/cm²)\(V_6V)\(V, \(V)\) \(E1,2 (4 J/cm²)\(V_6V)\(V, \(V)\)	So So So	۷, (۷)	E _{1/2} (μ J/cm²)	(S ₀	\ <u>\</u>
米馬(57)	アゾ化合物(20)	例示化合物 1	0.16	-584	-10	0.18	-574	-15	0.18	-586	-15	0.19	-578	-18
米格伊8	アゾ化合物(20)	例示化合物 3	0.15	-586	-13	0.16	-576	11-	0.16	-587	-13	0.18	-579	-19
東施(949	アゾ化合物(20)	例示化合物 81	0.14	-583	-14	0.15	-578	-18	0.16	-585	-18	0.18	-573	-50
爽施例10	0 アゾ化合物(20)	例示化合物 106	0,14	-586	-13	0.16	-577	-15	0.16	-584	-18	0.17	-578	-18
実施例11	アゾ化合物(20)	例示化合物 146	0.15	-581	-15	0.16	-575	-19	6.17	-581	-18	0.20	-575	-18
実施例12	2 アゾ化合物(20)	例示化合物 177	0.18	-585	-15	0.19	-573	-18	0.18	-583	-18	0.22	-572	-23
比較例5	アゾ化合物(20)	比較化合物A	0.20	-578	-35	0.22	-578	96-	0.42	-579	နှ	0.45	-571	-51
比較例6	アゾ化合物(20)	比較化合物B	0.21	-575	-38	0.24	-577	-42	0,44	-578	-55	0.48	-577	-59
比較例7	アゾ化合物(20)	比較化合物D	0.21	-581	-42	0.25	-589	54	0.45	-581	55	0.51	-578	ξģ
実施例13	3 アゾ化合物(20)	例示化合物 1	0.24	559	19	0.26	542	52	0.26	551	22	0.29	8	8
來施例14	実施例14 X型無金属フタロシアニン	例示化合物 1	0.11	-585	-10	0.12	-573	£1-	0.13	-583	-12	0.15	-573	-15
実施倒15	実施倒15 X型無金属フタロシアニン	例示化合物 3	0.12	-581	-12	0.12	-574	91-	0.15	-584	-15	0.18	-578	8
東語(第16	実施例16 X型無金属フタロシアニン	例示化合物 81	0.10	-584	ęρ	0.11	-573	-13	0.12	-587	-12	0.14	-575	-15
実施例17	実施例17 X型無金属フタロシアニン 例示化合物 106	例示化合物 106	0.10	-586	8	0.12	-574	-12	0.11	-586	-10	0.13	-572	-13
東施祭16	実施例18 ×型無金属フタロシアニン 例示化合物 146	例示化合物 146	0.13	-583	-11	0.15	-574	-15	0.16	-586	-13	0.18	-574	-18
東施例16	実施例10 X型無金属フタロシアニン	例示化合物 177	0.13	-581	-13	0.14	-575	-18	0.17	-584	-14	0.19	-573	-18
比較例8	比較例8 X型無金属フタロシアニン	比較化合物A	0.15	-588	-25	0.17	-576	-27	0.38	-580	-45	0.38	-578	-48
比较例9	比較例9 X型無金属フタロシアニン	比較化合物B	0.15	-585	-28	0.19	-575	-35	0.38	582	-48	0.42	-575	-55
比較例10	比較例10 X型無金属フタロシアニン	比較化合物D	0.15	-581	-30	0.19	-575	-40	0.38	-579	-20	0.45	-570	-59
比較倒口	比較例11 X型無金鷹フタロシアニン	比較化合物E	0.13	-585	-98	0.18	-571	-115	0.21	-580	-115	0.23	-572	-123
比較例12	比較例12 X型無金属フタロシアニン	比較化合物F	0,15	-587	-22	0.18	-574	-31	0.35	-582	69	0.44	-572	ş
										ı				
		,												

[0237]

実施例7~12と比較例5~7との比較および実施例14~19と比較例8~12との比較から、電荷輸送物質13に前記一般式(1)で示される本発明の有機光導電性材料を用いた実施例7~12,14~19の感光体の方が、電荷輸送物質13に比較化合物A,B,D,EまたはFを用いた比較例5~12の感光体よりも、半減露光量E_{1/2}が小さく高感度で、また残留電位V,が負の方向に低いすなわち残留電位V,と基準電位との電位差が小さく、光応答性に優れることが判った。またこの特性は、繰返し使用した場合であっても維持され、また低温/低湿(L/L)環境下においても維持されることが判った。【0238】

10

20

30

(実施例20)

[0239]

次いで、電荷発生物質12である下記構造式(23)で示されるアゾ化合物2重量部とフェノキシ樹脂(東都化成株式会社製:フェノトートYP-50)1重量部とを、THF160重量部に混合し、ペイントシェーカで5時間分散させ、電荷発生層用塗布液を調製し10た。この電荷発生層用塗布液を、先に形成した中間層18上にベーカアプリケータにて塗布した後、乾燥させ、膜厚0.4μmの電荷発生層15を形成した。

[0240]

【化29】

[0241]

次いで、電荷輸送物質13である表1に示す例示化合物No.1のエナミン化合物15重量部と、バインダ樹脂17であるポリカーポネート樹脂(三菱瓦斯化学株式会社製:Z200)20重量部とを、THF80重量部に溶解させ、電荷輸送層用塗布液を調製した。この電荷輸送層用塗布液を、先に形成した電荷発生層15上にベーカアプリケータにて塗布した後、乾燥させ、膜厚25μmの電荷輸送層16を形成した。

以上のようにして、図2に示す構成の積層型の電子写真感光体を作製した。

[0242]

(比較例13)

実施例20と同様にして、中間層18および電荷発生層15を形成した。

[0243]

次いで、電荷輸送物質13である表1に示す例示化合物No.1のエナミン化合物6重量部および下記構造式(24)で示されるポリシラン(重量平均分子量Mw:5.0×10)9重量部と、バインダ樹脂17であるポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学株式会社製:Z200)20重量部とを、ジクロロエタン80重量部に溶解させ、電荷輸送層用塗布液を調製した。この電荷輸送層用塗布液を用い、実施例20と同様にして電荷輸送層1 406を形成し、電子写真感光体を作製した。

[0244]

【化30】

50

(式中、 n は重合度を示す。)

[0245]

「評価3]

以上の実施例20および比較例13で作製した各電子写真感光体について、メンテナンス時に電子写真感光体が光に曝される状況を想定した強光疲労試験を行った。試験は以下のように行った。

[0246]

静電複写紙試験装置(株式会社川口電機製作所製:EPA-8200)を用い、22℃/65%RHのN/N環境下で、感光体にマイナス(-)5kVの電圧を印加することによって感光体表面を帯電させ、このときの感光体の表面電位を帯電電位V。(V)として測 10 定した。次に、帯電された感光体表面に対して、露光エネルギー1μW/cm²の白色光を用いて露光を施し、露光開始から10秒間経過した時点の感光体の表面電位を残留電位V,(V)として測定した。

[0247]

また実施例20および比較例13の各感光体を、照度1000ルクス(1x)の蛍光灯の光に5分間暴露した。光暴露直後、光暴露を行わなかった感光体の場合と同様にして、帯電電位V。および残留電位V,を測定した。また光暴露後暗所で放置し、光暴露終了時点から5分間経過後、30分間経過後、2時間経過後および1日経過後の各時点において、光暴露を行わなかった感光体の場合と同様にして、帯電電位V。および残留電位V,を測定した。

[0248]

光暴露を行わなかった感光体の帯電電位 V。を V。(0)とし、光暴露後の各時点における感光体の帯電電位 V。を V。(1)としたときの V。(0)の絶対値と V。(1)の絶対値との差を帯電電位変動 V。(V0)は、光暴露を行わなかった感光体の帯電電位 V0。 (V0)に比べ、光暴露後の感光体の帯電電位 V0。(1)が負の方向に低くなっている、すなわち帯電電位 V0。(1)と基準電位との電位差が小さくなり、帯電性が低下していることを示す。また光暴露を行わなかった感光体の残留電位 V0、2、4、6)とし、光暴露後の各時点における感光体の残留電位 V0、2、6)としたときの V0、6)の絶対値と V0、6)の絶対値との差を残留電位変動 V0、6)としたときの V1、6)の絶対値との差を残留電位変動 V2、6)としたときの V3、6)として求めた。残留電位変動 V4、6)に比べ、光暴露後の感光体の残留電位 V5、6)に比べ、光暴露後の感光体の残留電位 V7、6)が負の方向に上昇している、すなわち残留電位 V7、6)と基準電位との電位差が大きくなっていることを示す。

試験結果を表35に示す。

 $[024^{\circ}9]$

【表35】

	帯	電電位	変動 △	V ₀ (V)		残	留電位	変動 Δ	V _r (V)	
	光暴露直後	5分後	30分後	2時間後	1日後	光暴露直後	5分後	30分後	2時間後	1日後
実施例20	-15	-3	0	0	0	10	2	0	0	0
比較例13	-52	-35	-29	-27	-27	203	175	168	160	161

[0250]

表35から、ポリシランを含有しない実施例20の感光体は、ポリシランを含有する比較例13の感光体に比べ、帯電電位変動 ΔV 。が負に小さく、また残留電位変動 ΔV 。の値が正に小さく、光暴露によって帯電性および光応答性などの特性が低下せず、光暴露に強いことが判った。

[0251]

(実施例21)

20

酸化アルミニウム(Al_2O_3)および二酸化ジルコニウム(ZrO_2)で表面処理を行った樹枝状の酸化チタン(石原産業株式会社製:TTO-D-1)9重量部および共重合ナイロン樹脂(東レ株式会社製:CM8000)9重量部を、1,3-ジオキソラン41重量部とメタノール41重量部との混合溶剤に加えた後、ペイントシェーカにて8時間分散処理し、中間層用塗布液を調製した。この中間層塗布液を塗工槽に満たし、直径40mm、全長340mmのアルミニウム製の円筒状導電性支持体11を塗工槽に浸漬した後引上げることによって、膜厚1.0 μ mの中間層18を導電性支持体11上に形成した。【0252】

次いで、電荷発生物質 12 であるオキソチタニウムフタロシアニンとして $Cu-K\alpha$ 特性 X線(波長:1.54 Å)による X線回折スペクトルにおいて少なくともブラッグ角(2^{10} $\theta\pm0.2^{\circ}$) 27.2° に明確な回折ピークを示す結晶構造を有するオキソチタニウム フタロシアニンの 2 重量部と、ポリビニルブチラール樹脂(積水化学工業株式会社製:エスレック BM-S) 1 重量部と、メチルエチルケトン 97 重量部とを混合し、ペイントシェーカにて分散処理して電荷発生層用塗布液を調製した。この電荷発生層用塗布液を、先に形成した中間層 18 と同様の方法、すなわち浸漬塗布法にて、先に形成した中間層 18 上に塗布することによって、膜厚 0.4 μ μ μ 0 電荷発生層 15 を中間層 18 上に形成した

[0253]

以上のようにして、電子写真感光体を作製した。

[0254]

(実施例22,23)

電荷輸送物質13に、例示化合物No.1に代えて、表9に示す例示化合物No.61ま ³0 たは表21に示す例示化合物No.146のエナミン化合物を用いる以外は、実施例21 と同様にして、2種類の電子写真感光体を作製した。

[0255]

(比較例14,15)

電荷輸送物質13に、例示化合物No.1に代えて、前記構造式(16)で示される比較化合物Aまたは前記構造式(17)で示される比較化合物Bを用いる以外は、実施例21と同様にして、2種類の電子写真感光体を作製した。

[0256]

(実施例24)

電荷輸送層16のバインダ樹脂17であるポリカーボネート樹脂の量を25重量部とする 40以外は、実施例21と同様にして電子写真感光体を作製した。

[0257]

(実施例25, 26)

電荷輸送層16のバインダ樹脂17であるポリカーボネート樹脂の量を25重量部とし、電荷輸送物質13に、例示化合物No.1に代えて、表9に示す例示化合物No.61または表21に示す例示化合物No.146のエナミン化合物を用いる以外は、実施例21と同様にして、2種類の電子写真感光体を作製した。

[0258]

(実施例27)

電荷輸送層16のバインダ樹脂17であるポリカーボネート樹脂の量を10重量部とする 50

以外は、実施例21と同様にして電子写真感光体を作製した。

[0259]

(実施例28)

電荷輸送層16のバインダ樹脂17であるポリカーボネート樹脂の量を31重量部とする 以外は、実施例21と同様にして電子写真感光体を作製した。

[0 2 6 0]

ただし、電荷輸送層 1 6 の形成の際、実施例 2 1 と同量のテトラヒドロフランではポリカーボネート樹脂が完全に溶解した電荷輸送層用塗布液を調製することができなかったので、テトラヒドロフランを追加し、ポリカーボネート樹脂が完全に溶解した電荷輸送層用塗布液を調製し、これを用いて電荷輸送層 1 6 を形成した。

[0261]

しかしながら、電荷輸送層用塗布液中の溶剤の量が過剰であるために、円筒状の感光体の 長手方向端部にブラッシング現象による白濁が生じ、特性評価を行うことができなかった

[0 2 6 2]

[評価4]

以上の実施例21~27および比較例14,15で作製した各電子写真感光体について、 耐刷性および電気特性の安定性の評価を以下のように行った。

[0263]

実施例 $2\,1\sim2\,7$ および比較例 $1\,4$, $1\,5$ で作製した各電子写真感光体を、プロセススピ 20 ードを $1\,1\,7$ mm/s e c としたデジタル複写機 (シャープ株式会社製:AR-C150) にそれぞれ搭載した。画像形成を $4\,0$, $0\,0\,0$ 枚行った後、感光層の膜厚 d $1\,$ を測定し、この値と作製時の感光層の膜厚 d $0\,$ との差を膜減り量 $\Delta\,$ d (= d $0\,$ - d 1)として求め、耐刷性の評価指標とした。

[0264]

また複写機内部に、画像形成過程における感光体の表面電位を測定できるように表面電位計(ジェンテック社製:CATE751)を設け、22 C/65 K R H の N / N 環境下において、帯電直後の表面電位である帯電電位 V_{c} (V) およびレーザ光によって露光を施した直後の表面電位 V_{c} (V) を測定した。また 5 C/20 K R H の L / L 環境下においても同様にして、レーザ光によって露光を施した直後の表面電位 V_{c} を測定した。 N / N 30 環境下で測定した表面電位 V_{c} を V_{c} (V) とし、L / L 環境下で測定した表面電位 V_{c} を V_{c} (V) としたとき、 V_{c} (V) との差を電位変動 V_{c} (V) と V_{c} (V) として求め、電気特性の安定性の評価指標とした。なお、感光体表面の帯電は、負帯電プロセスで行った。

これらの評価結果を表36に示す。

[0265]

【表36.】

	20 To 10 To	雪荷輸送物質/	職滅り量		位特性	N/N-電位特性 L/L-電位変動	備考
	電何輛达物質	スインを強語	Δ d(μm)	(V) ₀ V	۷۲(۷)	$\Delta V_L(V)$	
実施例21	例示化合物 1	10/20	4.4	-528	-42	-20	
実施例22	例示化合物 61	10/20	4.3	524	-30	-15	
実施例23	倒示化合物 146	10/20	4.4	-529	-39	-20	
比較例14	比較化合物A	10/20	4.4	-518	-102	-70	
比較例15	比較化合物B	10/20	4.4	-524	-111	-72	
実施例24	例示化合物 1	10/25	3.2	-524	-49	-25	
実施例25	例示化合物 61	10/25	3.2	-526	-41	-20	
実施例26	例示化合物 146	10/25	3.1	-529	-45	-28	
実施例27	例示化合物 1	10/10	11.8	-518	-15	& -	
実施例28	1	10/31	1	I	ŧ	ŧ	ブラッシング現象が発 生し、特性評価不可

20

30

[0 2 6 6]

実施例 $2~1\sim2~6$ と比較例 1~4, 1~5 との比較から、電荷輸送物質 1~3 に本発明の有機光導電性材料を用いた実施例 $2~1\sim2~6$ の感光体は、比較化合物 A または B を用いた比較例 1~4, 1~5 の感光体に比べ、高い比率でバインダ樹脂を加えた場合であっても、N/N 環境下の表面電位 V_{L} の大きさが小さく光応答性に優れることが判った。また電位変動 Δ V_{L} の大きさも小さく、L/L 環境下においても充分な光応答性を示すことが判った。

[0 2 6 7]

[0 2 6 8]

以上のように、本発明の有機光導電性材料を含有させて電荷輸送層を形成することによっ 50

て、光応答性を低下させることなく、電荷輸送層の耐刷性を向上させることができた。

[0269]

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、有機光導電性材料は特定の構造を有するので、高い電荷移動度を有する有機光導電性材料を提供することができる。

[0270]

また本発明によれば、有機光導電性材料は特定の構造を有するので、特に高い電荷移動度を有する有機光導電性材料を容易に提供することができる。

[0271]

また本発明によれば、感光層には、電荷移動度の高い有機光導電性材料が電荷輸送物質と 10 して含有されるので、帯電電位が高く、高感度で、充分な光応答性を示し、また耐久性に優れ、低温環境下または高速プロセスで用いた場合にもそれらの特性が低下せず、かつ光暴露によってもそれらの特性が低下することのない信頼性の高い電子写真感光体を提供することができる。

[0272]

また本発明によれば、感光層には、高い電荷発生効率と電荷注入効率とを有する電荷発生物質であるオキソチタニウムフタロシアニンが含有されるので、高感度かつ高解像度の電子写真感光体を提供することができる。

[0273]

また本発明によれば、感光層は、電荷発生物質を含有する電荷発生層と、電荷輸送物質を 20 含有する電荷輸送層との積層構造からなるので、より高感度で、さらに繰り返し使用時の安定性も増した高耐久性を有する電子写真感光体を提供することができる。

[0274]

また本発明によれば、従来公知の電荷輸送物質を用いる場合よりも高い比率でバインダ樹脂を加えても、光応答性を維持することができるので、光応答性を低下させることなく、電荷輸送層の耐刷性を向上させ、電子写真感光体の耐久性を向上させることができる。

[0275]

また本発明によれば、導電性支持体と感光層との間には中間層が設けられるので、感光層の帯電性の低下を防ぎ、画像にかぶりなどの欠陥が発生することを防止することができるとともに、感光層の成膜性および導電性支持体と感光層との接着性を向上させることがで 30 きる。

[0276]

また本発明によれば、帯電電位が高く、高感度で、充分な光応答性を示し、また耐久性に優れ、低温環境下または高速プロセスで用いた場合にもそれらの特性が低下せず、かつ光暴露によってもそれらの特性が低下することのない信頼性の高い電子写真感光体が備えられるので、各種の環境下において高品質の画像を提供することのできる信頼性の高い画像形成装置を提供することができるとともに、メンテナンス時などに感光体が光に曝されることによる画質の低下を防ぎ、画像形成装置の信頼性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

- 【図1】本発明による電子写真感光体の一例である電子写真感光体1の構成を簡略化して 40 示す概略断面図である。
- 【図2】本発明による電子写真感光体の他の例である電子写真感光体2の構成を簡略化して示す概略断面図である。
- 【図3】本発明による電子写真感光体のさらに他の例である電子写真感光体3の構成を簡略化して示す概略断面図である。
- 【図4】本発明による電子写真感光体10を備える画像形成装置100の構成を簡略化して示す構成図である。
- 【図5】製造例1-3の生成物の 1 H-NMRスペクトルである。
- 【図6】図5に示すスペクトルの6ppm~9pmを拡大して示す図である。
- 【図7】製造例1-3の生成物の通常測定による¹3 C-NMRスペクトルである。

- 【図8】図7に示すスペクトルの110ppm~160ppmを拡大して示す図である。
- 【図9】製造例1-3の生成物のDEPT135測定による¹³C-NMRスペクトルである。
- 【図10】図9に示すスペクトルの110ppm~160ppmを拡大して示す図である
- 【図11】製造例2の生成物の 1 H-NMRスペクトルである。
- 【図12】図11に示すスペクトルの6ppm~9ppmを拡大して示す図である。
- 【図13】製造例2の生成物の通常測定による 13 C-NMRスペクトルである。
- 【図14】図13に示すスペクトルの110ppm~160ppmを拡大して示す図である。
- 【図15】製造例2の生成物のDEPT135測定による¹³C-NMRスペクトルであ る。
- 【図16】図15に示すスペクトルの110ppm~160ppmを拡大して示す図である。

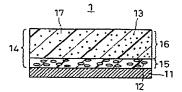
【符号の説明】

- 1, 2, 3, 10 電子写真感光体
- 11 導電性支持体
- 12 電荷発生物質
- 13 電荷輸送物質
- 14,140 感光層
- 15 電荷発生層
- 16 電荷輸送層
- 17 バインダ樹脂
- 18 中間層
- 31 レーザビーム
- 32 帯電器
- 3 3 現像器
- 3 4 転写帯電器
- 3 5 定着器
- 36 クリーナ
- 5 1 転写紙
- 100 画像形成装置

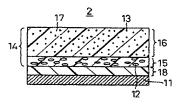
20

10

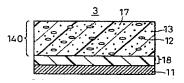
【図1】



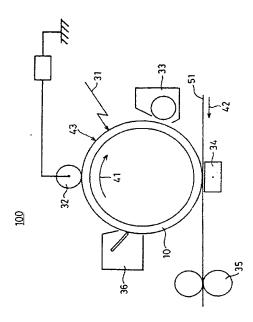
【図2】



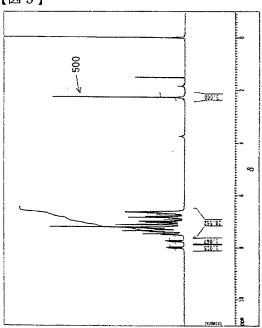
【図3】



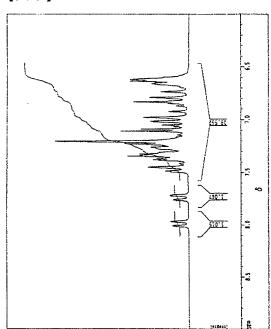
【図4】

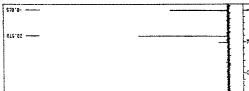


【図5】

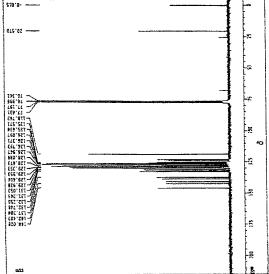


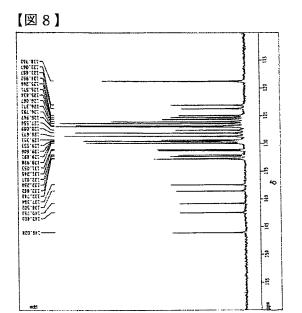
【図6】

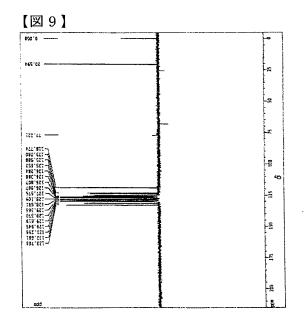


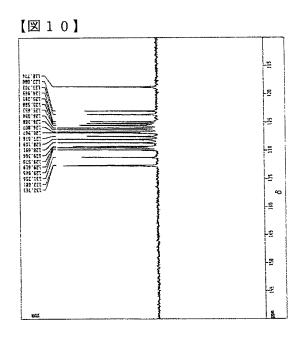


【図7】

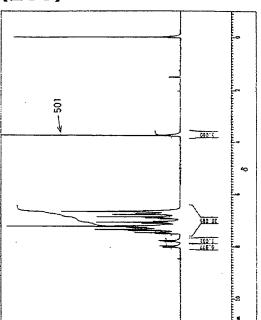




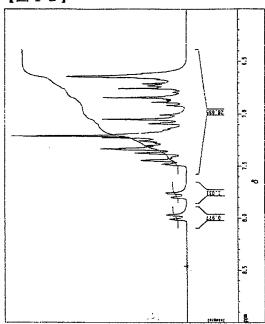




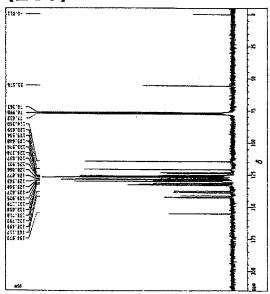
【図11】



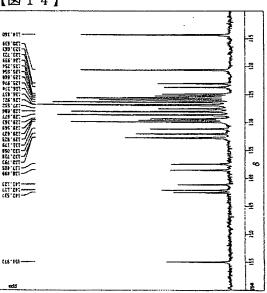
【図12】

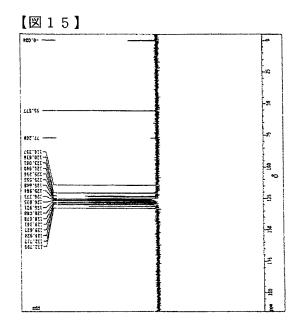


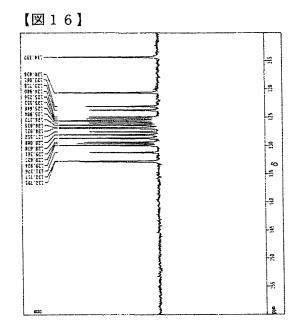
【図13】



【図14】







フロントページの続き

(51)Int.Cl.'

FΙ

テーマコード(参考)

G03G 5/14 , 101

(72)発明者 石田 一也

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内 Fターム(参考) 2H068 AA19 AA20 AA37 AA41 BA13 BA14 BA39

【要約の続き】

$$Ar^{2} \qquad \qquad Ar^{4} \qquad \qquad Ar^{5} \qquad \qquad (1)$$

$$Ar^{3} \qquad \qquad \qquad \qquad Ar^{3} \qquad \qquad (1)$$

【化32】

$$H_3C$$
 (1-1)

【選択図】 図1

THIS PAGE BLANK (US)